

SÉRIE A, N° 2101

N° D'ORDRE :

2968

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GASTON DUPUY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE PAR CHOCS ATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 juin 1944 devant la Commission d'examen.

M. DÉBIERNE..... *Président.*

M^{mes} JOLIOT-CURIE.. {
LUCAS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1945

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **DUPUY.**

Prénom : **Gaston.**

Date de la soutenance : 3 Juin 1944.

Numéro d'ordre : 2968.

DUPUY (Gaston). — Contribution à l'étude des transferts d'énergie par chocs atomiques. — *Paris, Masson, 1945. In-8°, 51 p., 8 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1945. N° 2968.

DUPUY (Gaston). — Contribution à l'étude des transferts d'énergie par chocs atomiques. — *Paris, Masson, 1945. In-8°, 51 p., 8 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1945. N° 2968.

DUPUY (Gaston). — Contribution à l'étude des transferts d'énergie par chocs atomiques. — *Paris, Masson, 1945. In-8°, 51 p., 8 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1945. N° 2968.

DUPUY (Gaston). — Contribution à l'étude des transferts d'énergie par chocs atomiques. — *Paris, Masson, 1945. In-8°, 51 p., 8 fig.*

Th. Sc. Phys. Paris, 1945. N° 2968.

SÉRIE A, N° 2101

N° D'ORDRE :

2968

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GASTON DUPUY

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE PAR CHOCS ATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 juin 1944 devant la Commission d'examen.

M. DEBIERNE..... *Président.*

M^{mes} JOLIO-CURIE.. }
LUCAS..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1945

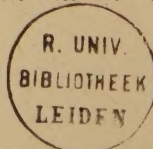
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. P. MONTEL.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ....	† Zoologie.	GAULT	† Chimie (P. C. B.).
P. MONTEL.....	† Théorie des fonctions.	CROZE	† Physique théorique et Physique céleste.
L. BLARINGHEM ..	† Botanique.	DUPONT.....	† Théories chimiques.
G. JULIA.....	† Analyse supérieure et Al- gèbre supérieure.	LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.	VALIRON	† Calcul différentiel et in- tégral.
A. MICHEL-LÉVY..	† Petrographie.	BARRABÉ.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DENJOY.....	† Géométrie supérieure.	F. PERRIN.....	† Théories physiques.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et Géologie dynamique.	VAVON.....	† Analyse et mesures chi- miques.
E. BLOCH.....	† Physique.	G. DARMOIS.....	† Mathématiques générales.
G. BRUHAT.....	† Physique.	CHATTON.....	† Biologie maritime.
E. DARMOIS.....	† Enseignement de Physique.	AUBEL.....	† Chimie biologique.
A. DEBIERNE.....	† Electronique et Radio- activité.	Jacques BOURCART.	† Géographie physique et Géologie dynamique.
M. JAVILLIER.....	† Chimie biologique.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	† Physique générale et Ra- dioactivité.
Robert LÉVY	† Physiologie comparée.	PLANTEFOL.....	† Botanique.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.	CABANNES.....	† Recherches physiques.
Ch. JACOB.....	† Géologie.	GRASSÉ.....	† Zoologie. Evolution des êtres organisés.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.	PRÉVOST.....	† Chimie organique.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.	BOULIGAND.....	† Mathématiques.
E. ESCLANGON....	† Astronomie.	CHAUDRON.....	† Chimie.
Mme RAMART- LUCAS.	† Chimie organique.	WYART.....	† Minéralogie.
H. BÉGHIN.....	† Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.....	† Zoologie.
FOCH	† Mécanique expérimentale des fluides.	MANGENOT.....	† Biologie végétale (P.C.B.).
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.	P. AUGER.....	† Physique.
De BROGLIE.....	† Théories physiques.	MONNIER.....	† Physiologie générale.
CHRÉTIEN.....	† Optique appliquée.	PIVETEAU.....	† Géologie.
JOB.....	† Chimie générale.	ROCARD.....	† Physique.
PRENANT.....	† Anatomie et Histologie comparées.	H. CARTAN.....	† Calcul différentiel.
VILLEY.....	† Mécanique physique et expérimentale.	SCHAEFFER.....	† Physiologie générale.
COMBES.....	† Physiologie végétale.	LAFFITTE.....	† Chimie (P. C. B.).
GARNIER.....	† Application de l'analyse à la géométrie.	LERAY.....	† Mécanique théorique des fluides.
PÈRES.....	† Mécanique rationnelle.	FAVART.....	† Calcul des Probabilités et Physique Mathématique
HACKSPILL.....	† Chimie minérale.	COULOMB.....	† Physique du Globe.
LAUGIER.....	† Physiologie générale.	M ^{lle} COUSIN.....	† Biologie animale (P. C. B.).
TOUSSAINT.....	† Technique aéronautique.	A. CHRÉTIEN....	† Analyse et mesures chimi- ques.
M. CURIE.....	† Physique (P. C. B.).	P. DRACH.....	† Zoologie. Evolution des êtres organisés.
G. RIBAUD.....	† Hautes températures		
CHAZY.....	† Mécanique analytique.		

Secrétaire..... CH. MONIER.



A MONSIEUR ANDRÉ DEBIERNE

Hommage de profonde reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE PAR CHOCS ATOMIQUES

Par M. DUPUY

SOMMAIRE. — L'auteur s'est proposé d'examiner, du point de vue expérimental, les transferts d'énergie d'activation interatomiques qui interviennent dans les mélanges de gaz ou de vapeurs métalliques aux faibles distances d'approche, en tenant compte de l'énergie de translation des particules intéressées.

La première partie du mémoire est consacrée à l'étude des différents phénomènes qui contribuent à amener les atomes, soumis à l'influence de radiations lumineuses, sur des niveaux d'activation d'énergies supérieures à celles des niveaux de résonance et qui pourraient être imputés aux transferts d'activation par chocs de seconde espèce. Ce sont les phénomènes d'absorption cumulative et de fluorescence moléculaire.

Les probabilités des transferts d'excitation sont en général très petites, aussi est-il nécessaire d'utiliser des sources spectrales de grande brillance. L'auteur a étudié une lampe à vapeur de sodium excitée par un champ électromagnétique variable à haute fréquence. Par ailleurs il faut éliminer les gaz étrangers au mélange étudié. Ils provoquent l'extinction des radiations de résonance et diminuent par suite le nombre possible des chocs de seconde espèce.

Dans la deuxième partie, qui débute par l'exposé théorique du problème de ces chocs, suivant un mémoire de Morse et Stueckelberg, l'auteur décrit des expériences avec la vapeur de sodium et de cadmium. Elles permettent de montrer que des énergies de nature aussi différente que l'énergie cinétique et l'énergie d'activation sont susceptibles de s'ajouter. Leur action concordante amène l'un des partenaires du choc dans un état stationnaire de niveau supérieur à celui prévisible par la seule considération des énergies d'excitation. Il calcule également la durée de vie de l'état 3^2P du sodium qui permet de déterminer les concentrations convenables à l'observation du phénomène.

INTRODUCTION

En 1913, Bohr proposait une théorie de l'émission des raies spectrales des éléments. La correspondance qu'il indiquait entre les niveaux quantifiés de l'énergie atomique et les termes spectraux a reçu une confirmation expérimentale directe dans l'étude des chocs entre électrons libres et atomes.

Franck et Hertz observèrent, en effet, un changement brusque dans la nature des collisions entre électrons accélérés par une différence de potentiel déterminée et atomes d'un gaz ou d'une vapeur métallique. L'énergie des électrons, au moment du choc, peut être connue avec précision et réglée à volonté; elle est égale à eV où e est la charge d'un électron et V la différence de potentiel utilisée.

Aux faibles vitesses, les chocs avec les atomes pris dans l'état normal d'agitation thermique restent parfaitement élastiques. Ils se traduisent seulement par un changement dans la direction des trajectoires et ne modifient pas la structure de l'atome. Une discontinuité apparaît quand la force vive du projectile atteint une valeur déterminée. L'énergie cinétique de l'électron est cédée en totalité à l'atome dont la configuration est chargée. Il y a une analogie entre cette absorption sélective de l'énergie de translation et l'absorption également sélective de lumière par l'édifice atomique.

Ce processus de transformation de la force vive en énergie potentielle peut être vérifié par l'observation spectroscopique du gaz. Lors de son retour à l'état normal, l'atome émet un rayonnement dont l'énergie hV est précisément égale à eV .

En faisant croître à nouveau progressivement la tension accélératrice, il se produit d'autres discontinuités et, simultanément, il apparaît d'autres radiations mettant en évidence et l'existence des états stationnaires de l'atome et leur relation avec les termes spectraux.

L'examen, au point de vue de la thermodynamique de ces chocs, souvent désignés sous le nom de chocs de première espèce, a conduit Klein et Rosseland à prévoir l'existence de collisions particulières entre atomes activés et électrons lents.

Considérons un gaz monoatomique placé dans une enceinte à température suffisante pour que les atomes puissent s'y trouver sous deux états stationnaires, d'énergie potentielle interne ε_1 et ε_2 . Un équilibre statistique va s'établir entre la matière et le rayonnement; soient alors n_1 et n_2 le nombre des atomes dans les états quantiques précédents, de poids statistiques p_1 et p_2 .

Les nombres n_1 et n_2 sont donnés par la relation de Boltzmann :

$$n_1 = Cp_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad n_2 = Cp_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}.$$

C est une constante qui est proportionnelle au nombre total des atomes présents dans l'enceinte.

Supposons qu'on introduise dans le gaz des électrons, leurs vitesses vont se répartir suivant la loi de Maxwell de sorte que le nombre de ceux dont l'énergie cinétique est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$ est :

$$C(\varepsilon)d\varepsilon = A e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

A étant une constante indépendante de ε .

A la suite des chocs électroniques, certains atomes changeront de configuration et passeront du premier état au second. Le nombre de ces chocs de première espèce, par unité de temps, est proportionnel, d'une part au nombre n_1 des atomes d'énergie interne ε_1 , et, d'autre part, au nombre $C(\varepsilon)d\varepsilon$ d'électrons d'énergie favorable ε , c'est-à-dire égal à :

$$S_{12}(\varepsilon) \cdot n_1 \cdot C(\varepsilon)d\varepsilon,$$

S_{12} étant un coefficient de probabilité qui dépend évidemment de ε , il est nul en effet tant que $\varepsilon < \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ car l'atome ne peut être excité dans ces conditions.

Au cours d'une de ces rencontres, les électrons perdent sinon la totalité, du moins une grande partie de leur énergie cinétique. Par ce mécanisme, il y aurait une augmentation générale de l'énergie potentielle des atomes et du rayonnement et parallèlement une diminution de la force vive électronique aboutissant à une rupture de l'équilibre thermique. Il paraît certain que des chocs d'une autre nature doivent intervenir pour compenser l'abaissement de la température apparente des électrons. Au cours d'une de ces collisions entre un atome d'énergie ε_2 et d'un électron lent, l'atome perdrait de l'énergie potentielle sans rayonner et le quantum correspondant serait communiqué à l'électron sous forme de force vive. Klein et Rosseland ont évalué la probabilité de ces chocs dits de seconde espèce.

Considérons les électrons dont l'énergie de translation est comprise dans le domaine ε' , $\varepsilon' + d\varepsilon$ tel que $\varepsilon' < \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Ils ne pourront participer qu'à des chocs de seconde espèce dont le nombre par unité de temps sera :

$$S_{21}(\varepsilon_1) n_2 C(\varepsilon') d\varepsilon,$$

S_{21} représentant la probabilité de ces chocs. Dans le même temps, pour que l'équilibre subsiste, ils devront être remplacés par des électrons possédant primitivement une énergie cinétique comprise dans l'intervalle $\varepsilon'' = \varepsilon' + \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ et $\varepsilon'' + d\varepsilon$, énergie qui est ramenée à la valeur ε' par chocs de première espèce.

On doit avoir par conséquent :

$$S_{21}(\varepsilon_1) n_2(\varepsilon') d\varepsilon = S_{12}(\varepsilon'') n_1(\varepsilon'') d\varepsilon.$$

En remarquant que $\varepsilon'' - \varepsilon' = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ et en remplaçant n_1 et n_2 par leur valeur on obtient :

$$p_1 S_{12}(\varepsilon'') \sqrt{\varepsilon''} = p_2 S_{21}(\varepsilon') \sqrt{\varepsilon'}.$$

Ainsi qu'il résulte de nombreux travaux expérimentaux, la probabilité S_{12} d'activation d'un atome, par choc électronique, passe par un maximum lorsque l'énergie cinétique ε'' des électrons dépasse très peu la valeur théoriquement nécessaire $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$, par suite ε'' est beaucoup plus grand que ε' .

Le coefficient de probabilité $S_{21} = \frac{p_1}{p_2} S_{12}(\varepsilon'') \frac{\sqrt{\varepsilon''}}{\sqrt{\varepsilon'}}$ relatif aux chocs de seconde espèce est supérieur à S_{12} lorsque ε' est petit, puisque, en général, p_1 et p_2 sont du même ordre de grandeur.

Ce résultat est conforme à celui qu'on peut tirer d'une représentation simple du phénomène ; l'électron lent reste plus longtemps au voisinage d'un atome activé, il est logique que la probabilité d'interaction soit de ce fait augmentée.

Franck a étendu les conceptions de Klein et Rosseland aux chocs entre atomes normaux et activés en s'appuyant sur les expériences de King relatives à l'excitation thermique des atomes. Les vapeurs métalliques chauffées à haute température dans un four électrique émettent les radiations caractéristiques de l'élément étudié, l'élévation progressive de la température provoque l'apparition de raies provenant de transitions qui intéressent des niveaux d'énergie de plus en plus élevés dont l'existence a été expliquée par les collisions interatomiques. Le processus inverse semble donc possible, il conduirait à accroître l'énergie de translation d'atomes lents, primitivement dans l'état normal, aux dépens de l'énergie potentielle des atomes activés.

Cette hypothèse n'est pas la seule qu'on puisse formuler. Franck a suggéré qu'au cours des changements de configuration, provoqués par les chocs de seconde espèce, l'énergie potentielle perdue par l'un des partenaires du choc, au lieu d'apparaître sous forme cinétique, pourrait être transférée à l'autre, sans changer de nature.

Dans le cas d'une rencontre entre particules de même espèce, le phénomène sera indiscernable ; il n'en sera pas de même lorsque l'échange s'effectuera entre atomes d'éléments différents. Les niveaux d'activation de ces atomes ne coïncident pas en général, une partie seulement du quantum disponible sera transférée, si cela est possible, d'une particule à l'autre ; l'excédent d'énergie se partagera, suivant les lois du choc, entre les deux atomes dont la force vive relative sera ainsi accrue. Ce processus d'échange pourra être suivi, grâce aux radiations monochromatiques émises par l'atome bénéficiaire au moment des sauts quantiques spontanés qui le ramène vers des états de moindre énergie.

Des considérations identiques sont applicables aux collisions concernant les atomes activés et les molécules qui pourront être amenées dans divers états de rotation et de vibration, et même, si l'énergie mise en jeu est suffisante, complètement dissociées.

De nombreux travaux ont été entrepris pour vérifier cette hypothèse. En principe, ils consistent à étudier le comportement de deux espèces d'atomes A et B, pris initialement dans l'état normal, lorsqu'on illumine le mélange par une des raies de résonance des particules A par exemple. Ces dernières sont seules susceptibles d'être activées par absorption des radiations incidentes. Le choix des atomes est imposé par des considérations énergétiques. Il est nécessaire évidemment que parmi tous les niveaux des particules B il s'en trouve qui soient inférieurs au niveau de résonance des atomes A ; de plus, les conclusions tirées du calcul de Klein et Rosseland indiquent que le transfert s'accomplit avec une plus grande probabilité si les atomes transmetteurs et récepteurs ont des niveaux assez voisins, pour qu'il y ait peu d'énergie convertie en force vive.

Dans le temps très court de la vie moyenne d'un état d'activation, qui est en général voisin de 10^{-8} seconde, les particules A pourront restituer toute l'énergie empruntée aux ondes lumineuses, soit sous forme d'un rayonnement identique au rayonnement absorbé, soit, si l'intervalle de temps moyen entre deux chocs est petit par rapport à la durée d'existence de l'état activé, transmettre directement leur énergie lors d'une rencontre aux autres atomes et les activer à leur tour. Les raies de fluorescence émises dans leur retour à l'état fondamental par les particules B, indirectement excitées par ce mécanisme, serviront d'indicateurs de la réaction photochimique.

Pour interpréter correctement les résultats, il faut connaître les différents états d'activation dans lesquels se trouvent les atomes A au moment de l'expérience, et être sûr que les niveaux d'énergie des atomes B, caractérisés par les radiations émises, ont leur origine dans les chocs de seconde espèce.

Puisque l'énergie cinétique des électrons ou des atomes, variable à volonté de façon continue, et l'énergie quantifiée des niveaux atomiques sont transmissibles séparément au cours des chocs de première et de seconde espèce, on peut se demander s'il est possible que ces deux sortes d'énergie coopèrent, dans le temps d'une collision qui serait à la fois de première et de seconde espèce, pour accroître l'énergie interne d'une des particules de choc B et l'amener dans un état de Bohr supérieur à celui des atomes activés A.

Dans ce travail, je me suis efforcé de préciser ce point de vue, car il apparaît que l'association de deux énergies de nature si différente doit jouer un rôle important dans tous les phénomènes où interviennent la lumière et le mouvement : production de spectres, décharges électriques dans les gaz, réactions photochimiques, etc...

J'ai été amené, d'autre part, à étudier plusieurs phénomènes perturbateurs qui contribuent à activer les atomes ou à diminuer le rendement des chocs de seconde espèce et dont la méconnaissance fausserait l'interprétation des résultats ou rendrait plus difficile, sinon impossible, l'observation des transferts d'énergie.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. Debierne, dont la bienveillance et l'appui m'ont été extrêmement précieux. Je suis heureux de pouvoir témoigner ici ma profonde reconnaissance pour tout ce que je lui dois.

Je tiens également à remercier M. Lucas pour les marques d'intérêt et les facilités qu'il m'a accordées.

Je voudrais aussi assurer de ma gratitude MM. Vaurabourg, Grégoire, Surugue et Luc qui m'ont si souvent, au cours de ce travail, rendu amicalement service.

Le Centre National de la Recherche Scientifique a bien voulu m'accorder une subvention grâce à laquelle j'ai pu mener à bien ces recherches. Je lui adresse, pour cette aide qui m'a été particulièrement utile, mes vifs remerciements.

PREMIÈRE PARTIE

ABSORPTION ET ÉMISSION DE RAIES SPECTRALES PAR LES VAPEURS MÉTALLIQUES

CHAPITRE PREMIER

Exposé des travaux antérieurs.

§ 1. **Fluorescence sensibilisée du thallium.** — Franck et Cario ont confirmé expérimentalement la possibilité des chocs de seconde espèce. Le transfert d'énergie s'effectuait entre atomes de mercure, activés par absorption de la radiation de résonance $2\,537\text{ Å}$, et atomes de thallium dans l'état normal.

L'appareil en quartz, préalablement vidé, contenait le mélange des deux vapeurs métalliques. La pression partielle de chacun des constituants était réglée par chauffage à températures déterminées, au moyen de deux fours électriques, d'une goutte de mercure et d'un petit morceau de thallium, placés respectivement dans deux réservoirs latéraux. La tension de vapeur du thallium, chauffé

à 800° , était voisine de 2 mm. ; celle du mercure, dont la température était maintenue à 100° , de 0,3 mm.

La totalité des radiations d'un arc à mercure, refroidi énergiquement et dont la colonne lumineuse était pressée contre les parois de

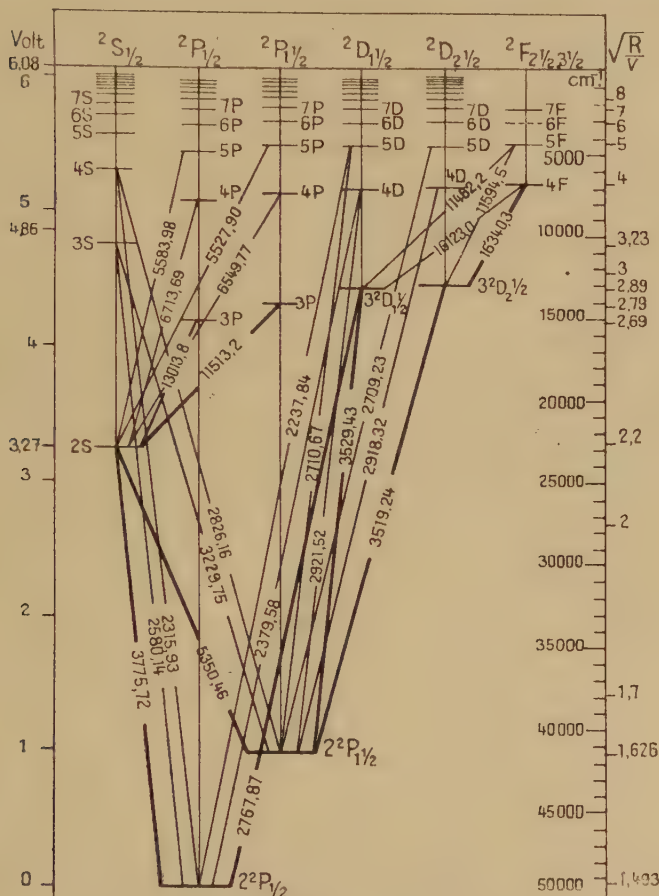


Fig. 1. — Schéma de niveaux du Thallium.

la lampe au moyen d'un aimant, était condensée dans le récipient par une lentille de quartz. Dans ces conditions, l'analyse spectrale de la lumière de fluorescence permet d'observer un certain nombre de raies du thallium.

Ces raies, et leur potentiel d'excitation, sont inscrits dans le tableau suivant (Voir également figure 1 le schéma de niveaux du

thallium). Les différentes radiations émises n'apparaissent pas avec les rapports d'intensité qu'on observe dans l'arc. On explique bien cette divergence en calculant la vitesse des particules après le choc.

Appliquons les principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement aux deux atomes de masse m_1 et m_2 , supposons de plus que les vitesses initiales d'agitation thermique sont petites. Les vitesses finales v_1 et v_2 sont alors données par les équations :

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = h\nu_1 - h\nu_2$$

$$m_1 v_1 = m_2 v_2$$

et par suite :

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = (h\nu_1 - h\nu_2) \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\frac{1}{2} m_2 v_2^2 = (h\nu_1 - h\nu_2) \frac{m_1}{m_1 + m_2}.$$

Lorsque la différence $h\nu_1 - h\nu_2$ des niveaux d'excitation est grande, la vitesse v_2 de l'atome émetteur est suffisante pour donner lieu à un effet Doppler important. C'est pour cette raison que les raies 3 776 et 5 350 Å sont fortes ; bien qu'étant des radiations de résonance, seul leur centre est absorbé. Les raies 2 580 et 2 768 sont assez fines pour être absorbées en partie par la vapeur de thallium.

Tableau des raies de fluorescence du thallium.

Niveaux	Raies	Transitions	Intensité
5,60	2 709	$2^1P_{\frac{5}{2}} - 5^3D_{\frac{5}{2}}$	très faible
5,36	2 826	$2^1P_{\frac{3}{2}} - 4^3S_{\frac{1}{2}}$	faible
5,24	2 918	$2^1P_{\frac{3}{2}} - 4^3D_{\frac{5}{2}}$	faible
4,86			
4,78	2 580	$2^1P_{\frac{1}{2}} - 3^3S_{\frac{1}{2}}$	faible
4,78	3 230	$2^1P_{\frac{3}{2}} - 3^3S_{\frac{1}{2}}$	très forte
4,51	3 519	$2^1P_{\frac{3}{2}} - 3^3D_{\frac{5}{2}}$	forte
4,45	2 768	$2^1P_{\frac{1}{2}} - 3^3D_{\frac{3}{2}}$	faible
4,45	3 530	$2^1P_{\frac{3}{2}} - 3^3D_{\frac{3}{2}}$	très forte
3,27	3 776	$2^1P_{\frac{1}{2}} - 2^3S_{\frac{1}{2}}$	forte
3,27	5 350	$2^1P_{\frac{3}{2}} - 2^3S_{\frac{1}{2}}$	forte

§ 2. Niveaux de grande énergie. — *Etude du cadmium.* — Les trois premières raies, d'ailleurs faibles, ont des niveaux nettement supérieurs à celui de la radiation 2 536 du mercure qui atteint 4,86 électrons-volts.

Pour expliquer cette anomalie, Franck et Cario ont considéré que l'apport d'énergie, dû à la force vive des atomes, était suffisant pour combler le déficit qui, dans le cas le plus défavorable, est de 0,74 e.-v. On peut également donner une autre interprétation de ces résultats en tenant compte du niveau métastable $2^3P_{\frac{3}{2}}$ du thallium.

Les atomes, qui sont dans cet état, ont un niveau fondamental plus élevé d'environ 1 e.-v., que celui des atomes normaux; de plus ils ont une vie assez longue. A la température de l'expérience, leur nombre n'est pas négligeable car, ainsi que l'a montré Grotrian, la vapeur de thallium à 600° absorbe déjà notablement la radiation 5 350. On peut alors imaginer un transfert d'activation, de l'atome de mercure excité à celui de thallium métastable, à la suite duquel tous les niveaux inférieurs à 5,8 e.-v. pourraient apparaître.

Dans une autre recherche, les expérimentateurs ont étudié la fluorescence sensibilisée de la vapeur de cadmium (voir schéma de niveaux, fig. 2). Les deux niveaux métastables de cet atome sont trop élevés pour qu'ils puissent être atteints à la suite de chocs de première espèce aux températures aisément réalisables. Les raies suivantes appartenant au spectre du cadmium ont été observées.

Niveaux	Raies	Transitions
6,3	5 086	$2^3S_1 - 2^3P_2$
6,3	4 792	$2^3S_1 - 2^3P_1$
6,3	4 678	$2^3S_1 - 2^3P_0$
3,78	3 261	$2^3P_1 - 1^1S_0$

Le triplet aigu disparaissait lorsque la température du récipient qui contenait les vapeurs de mercure et de cadmium était abaissée de 800° à 400°. Il semble donc que la contribution de l'énergie cinétique soit ainsi démontrée. Pourtant, des objections importantes se présentent. Le rapport du nombre de chocs pour lesquels à 800° l'énergie du mouvement relatif dépasse 1,4 e.-v., au nombre total de chocs est, d'après la théorie cinétique, $e^{-\frac{E}{kT}} \left(\frac{E}{kT} + 1 \right)$, c'est-à-dire, tous calculs faits, $4 \cdot 10^{-6}$. La probabilité de ces chocs est donc très petite. D'autre part, on doit remarquer que la raie 2 288 du cadmium, qui correspond à 5,4 e.-v., ne se trouve pas dans la lumière de

fluorescence alors que des niveaux du thallium, équivalents en énergie, se manifestent dans les mêmes conditions expérimentales.

L'examen du schéma de niveaux du mercure suggère que les atomes de ce corps, dans l'état 2^1P_1 pourraient être responsables de la

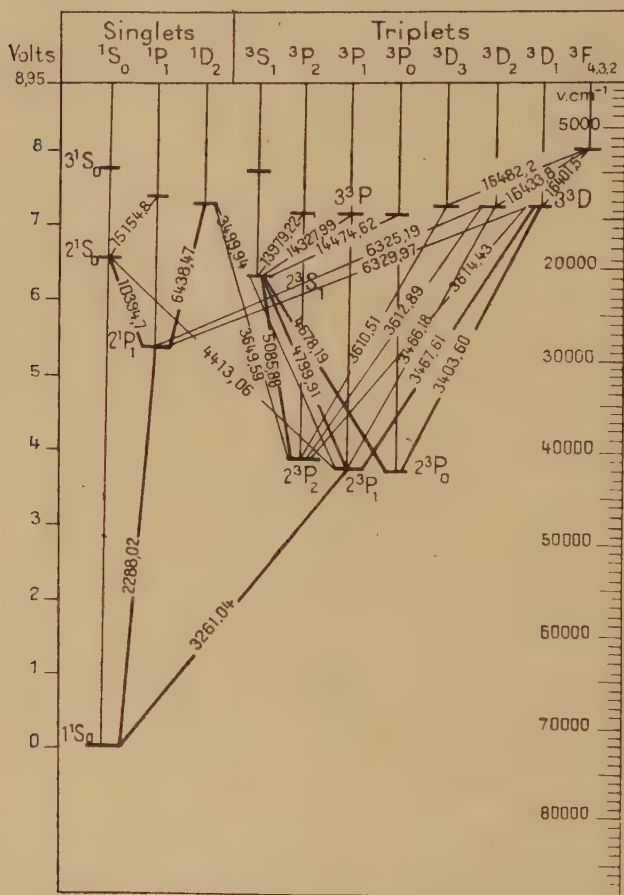


Fig. 2. — Schéma de niveaux du Cadmium.

création, à la suite de collisions de deuxième espèce, d'atomes de cadmium dans l'état quantique 2^3S_1 , de 6,3 e.v. Le potentiel d'excitation correspondant au niveau envisagé du mercure est, en effet, 6,67 volts et dans les conditions d'utilisation de la lampe, il y a émission de lumière de longueur d'onde 1849 Å. Cette radiation de résonance est fortement absorbée par l'air. Malgré cela, pour être

sûrs de l'éliminer complètement de la lumière incidente, Franck et Cârlo interposaient un cristal de carbonate de calcium entre la source et l'appareil. Cette précaution supplémentaire n'apportait pas de changement dans le spectre de fluorescence.

§ 3. Bandes diffuses de fluorescence d'un mélange vapeur de mercure gaz rare. — Je dois signaler encore les recherches de Oldenberg entreprises pour mettre en évidence la participation simultanée de l'énergie quantifiée des atomes et de leur énergie d'agitation thermique dans les collisions intermoléculaires.

Oldenberg a effectué une série de travaux sur la résonance de la vapeur de mercure en présence de gaz rares à pressions élevées. Le spectre de fluorescence du mélange comporte une bande continue au voisinage de la raie 2537 du mercure. Cette bande s'étend dans un domaine restreint qui va de 2519 à 2570 Å dans le cas de l'hélium.

Oldenberg observe que l'énergie correspondant à la variation de fréquence, entre l'extrémité de la bande du côté des courtes longueurs d'onde et 2537 Å, est de l'ordre de 0,04 e.-v., ce qui est à peu près l'énergie moyenne d'agitation thermique à la température ordinaire.

On s'explique ainsi l'origine de ce fond continu.

Avec les autres gaz rares, argon et krypton, la distribution de l'intensité n'est pas aussi simple ; le long de la bande il apparaît deux larges maxima diffus du côté des courtes longueurs d'onde et une structure diffuse fine de l'autre côté de la raie de résonance.

Kuhn et Oldenberg rapportent ces bandes à la formation de molécules. L'atome de mercure excité induit dans l'atome de gaz rare un moment électrique ; les forces de polarisation sont alors responsables de l'existence de ces molécules instables.

Cette hypothèse permet de comprendre la structure fine observée du côté des grandes longueurs d'onde, mais soulève des difficultés quant à l'explication des maxima. L'énergie de dissociation, l'énergie d'agitation thermique n'en rendent pas compte.

Kuhn et Oldenberg supposent, en plus, que, suivant les conditions du choc, les molécules instables, Hg-gaz rare, peuvent se trouver dans l'un ou l'autre de deux états électroniques, les maxima proviendraient alors du passage vers l'état normal de ces deux états vibratoires de la molécule instable.

Le même effet a été observé par Krefft et Rompe, dans un grand nombre de spectres de vapeurs métalliques excitées par une décharge en présence de gaz rares à pressions élevées.

C'est dans la colonne positive que sont émises les courtes bandes qui accompagnent certaines raies atomiques du thallium, de l'indium, du zinc, du sodium, du potassium, du rubidium.

L'analyse de la répartition de l'intensité dans ces bandes, en fonc-

tion de la longueur d'onde, fait apparaître des fluctuations analogues à celles observées avec le mercure.

L'interprétation de ces phénomènes est délicate. Il semble qu'il y aurait intérêt, pour préciser l'effet de l'énergie de translation, à opérer à différentes températures.

BIBLIOGRAPHIE

1. FRANCK et CARIO. — *Z. f. P.*, **11** (1922), 161; *Z. f. P.*, **17** (1923), 202.
2. OLDENBERG. — *Z. f. P.*, **47** (1928), 184; *Z. f. P.*, **51** (1928), 605; *Z. f. P.*, **55** (1929), 1.
3. KUHN et OLDENBERG. — *Phys. Rev.*, **41** (1932), 72.
4. KREFT et ROMPE. — *Z. f. P.*, **73** (1932), 681.

CHAPITRE II

Technique des expériences.

§ 1. **Installation à vide.** — J'ai eu constamment à réaliser au cours de ce travail des vides excellents dans les différents appareils qui m'ont servi.

J'ai utilisé pour ce faire une installation à plusieurs étages qui est schématisée par la figure 3.

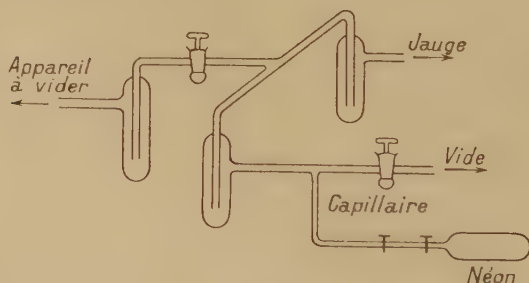


Fig. 3.

Le vide préliminaire est produit par une pompe à palettes ordinaire; elle est suivie d'une pompe à condensation à vapeur de mercure. Cet ensemble permet d'abaisser la pression jusqu'à moins de 1/10 000 de millimètre de mercure. Une dernière pompe à condensation, placée en série avec la première, améliore de façon considérable le degré de vide. Ce dernier est mesuré au moyen d'une jauge du

type Dunoyer à quatre sensibilités : $1/100$, $1/1\,000$, $1/10\,000$, $1/100\,000$ de millimètre.

Toute la canalisation est en verre pyrex ; les tubes ont 20 mm. de diamètre. Des robinets à large voie sont disposés de façon à pouvoir isoler les différentes parties de l'installation. Deux pièges à air liquide sont chargés de condenser les vapeurs de mercure provenant de la jauge et des pompes, un troisième piège, placé entre le dernier robinet et le récipient à vider, renforce l'action des deux premiers et élimine les vapeurs émises par la graisse du robinet voisin.

Les récipients à vider ont toujours été soudés à l'installation, soit directement, s'il s'agit d'appareils en pyrex, soit par l'intermédiaire de raccords pyrex-quartz dans le cas d'appareils en quartz.

Un ballon contenant du néon est relié à l'installation. On peut, par le jeu des robinets, emprisonner dans la burette à gaz un petit volume de néon sous une pression élevée et le faire pénétrer lentement dans le reste de l'appareil à travers un tube capillaire. Avec ce montage, le vide réalisé n'est pas mesurable à la jauge. Le mercure « collait » quand après une mesure, on le faisait redescendre de la chambre de compression.

§ 2. Détermination des températures. — Les températures ont été déterminées à l'aide d'un couple chromel-alumel et, lorsque les températures à mesurer étaient inférieures à 230° , concurremment avec un thermomètre à mercure.

Le thermo-couple avait été étalonné, d'abord à 100° dans la vapeur d'eau bouillante, et par les points de cristallisation de l'étain 232° , du cadmium 321° , du plomb $327^\circ 5$, du zinc $419^\circ 5$, de l'antimoine $630^\circ 5$, du chlorure de potassium, 770° . Les températures étaient ainsi connues avec le couple à 5° près.

§ 3. Détermination des tensions de vapeur. — Les pressions de vapeur saturante des métaux utilisés ont été calculées à partir des formules empiriques ou lues sur les courbes données dans les tables de Landolt-Bornstein « 1935 ».

4. Distillation des métaux. — Les métaux alcalins contiennent une grande quantité de gaz occlus, surtout de l'hydrogène. Lorsque le métal est fondu sans précaution dans le vide, ces gaz se dégagent brusquement et projettent des gouttelettes dans toutes les directions ; de plus, lorsqu'il a été conservé dans l'huile, il en reste des traces même après un séjour prolongé dans le benzène. Cette huile, peu volatile, distille à température voisine mais inférieure à celle du sodium. Pour l'éliminer, il suffit, comme l'a indiqué Dunoyer (1), d'utiliser seulement les queues de distillation.

Pour éviter des inconvénients, j'opérais de la façon suivante

[fig. 4 (1)] : le sodium était chauffé dans un tube vertical d'environ 30 mm. de diamètre en relation avec l'installation à vide, d'abord à température inférieure à celle du point de fusion pour chasser une partie des gaz occlus, puis à une température légèrement supérieure. Il faut arrêter le chauffage au moment où l'écorce d'hydroxyde, qui enrobe le métal, commence à s'ouvrir. Les gaz se dégagent alors assez rapidement.

En chauffant à nouveau avec précaution, la distillation commence sans projection.

Un petit tube est relié obliquement à la partie inférieure du tube vertical par un étranglement assez long. Il est chauffé pendant une grande partie de l'opération pour éviter que le sodium s'y dépose.

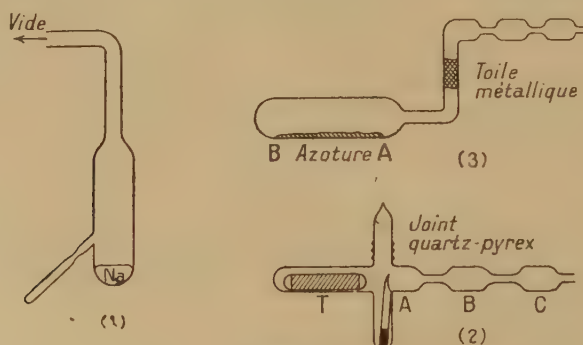


Fig. 4.

Les vapeurs se condensent sur les parois supérieures froides du tube vertical ; on ramène facilement le sodium à la partie inférieure après avoir chassé les têtes de la distillation souillées d'huile. On recommence une nouvelle distillation vers la partie supérieure et répète cette manœuvre un grand nombre de fois, tout en contrôlant le degré de vide.

Lorsque la pression reste inférieure à 10^{-6} mm. le tube latéral est refroidi par un courant d'air ; la vapeur de sodium se condense alors dans cette partie de l'appareil. L'étranglement est ensuite chauffé progressivement jusqu'à la température de ramollissement du pyrex, scellé et séparé du tube vertical.

L'ampoule scellée est placée dans le récipient de quartz qui servira aux expériences. Celui-ci est vidé pendant 6 heures, en le maintenant vers 700° environ, pour dégazer complètement les parois. L'extrémité effilée de l'ampoule est ensuite cassée dans le vide par le choc d'un cylindre de fer, enfermé dans un tube de silice, et mis en mouvement par le champ magnétique d'une bobine, déplaçable le long du

tube T [fig. 4 (2)]. Par distillations successives le sodium circule de A en B puis, enfin, est condensé en C, si le vide est excellent.

Le récipient est alors fermé et séparé de l'installation au chalumeau oxyhydrique. Cette opération doit être faite avec soin et menée rapidement, car la silice à haute température est perméable au gaz.

L'étranglement doit avoir des parois assez épaisses et il convient de le dégazer avant la fermeture à température voisine de 800°.

Un autre procédé, que j'ai utilisé également et qui donne de très bons résultats, consiste à décomposer thermiquement l'azote de sodium [fig. 4 (3)] (1). La décomposition commence à 275°; elle a une allure explosive à température plus élevée; pour éviter la projection de petits cristaux d'azote dans l'appareil, il faut d'abord l'étaier en couche mince dans un tube et provoquer la décomposition lente localement, de proche en proche, de A vers B. Le tube vertical, relié au récipient qui doit contenir le sodium pur est obturé par un bouchon de toile métallique, à mailles très fines, dont le rôle est d'arrêter les cristaux projetés. Le sodium ainsi produit doit subir ensuite plusieurs distillations pour chasser l'azote adsorbé.

Dans le cas des métaux non alcalins comme le mercure, le cadmium, le zinc, etc., la technique est plus facile. Plusieurs distillations successives sont néanmoins nécessaires pour obtenir un métal sans gaz occlus.

§ 5. Appréciation du vide dans les ampoules scellées. — Il est important de pouvoir contrôler, au moins qualitativement, le degré de vide qui règne dans un récipient scellé; on peut pour cela le placer dans un champ électromagnétique variable à haute fréquence. Avec la puissance que pouvait donner l'appareil dont je disposais, et qui sera décrit plus loin, on commence à apercevoir une lueur dans les tubes contenant de l'hydrogène sous une pression de 0,02 mm.

Cette lueur disparaît assez rapidement, l'hydrogène étant adsorbé par les parois. Ce contrôle, qui donne une limite inférieure de la pression, est encore plus significatif après que le récipient scellé et les métaux qu'il contient ont subi un chauffage prolongé. De cette façon, j'ai pu éliminer les tubes scellés dont le vide, pour une raison quelconque, était mauvais.

§ 6. Source de lumière. — *Conditions à remplir.* — Les difficultés que l'on rencontre en photochimie proviennent des sources de lumière. En particulier, dans les travaux sur les radiations de résonance, il est nécessaire que ces sources soient stables, qu'elles émettent avec beau-

(1) Cet azote m'a été donné par M. Audubert que je remercie bien vivement.

coup d'intensité une radiation de longueur d'onde donnée, de plus, la finesse de la raie émise est importante pour provoquer l'excitation des atomes. Hasche, Polanyi et Vogt (2), en discutant la forme des raies de résonance, ont montré qu'en l'absence d'effet Stark et de grands effets Döppler, le facteur primordial qui influe sur l'élargissement des raies est l'absorption par le gaz émetteur lui-même. Pour éviter le renversement de la raie de résonance, il convient donc que la pression de la vapeur absorbante soit réduite.

Avec les métaux alcalins, d'autres difficultés apparaissent qui tiennent à leurs propriétés. Le brunissement des parois de verre ou de quartz diminue peu à peu leur transparence. Ce défaut, déjà sensible pour la partie visible du spectre, donne lieu à des pertes considérables de lumière lorsqu'on veut utiliser le rayonnement ultraviolet.

On peut songer à protéger les parois par des corps transparents insensibles à l'action des vapeurs des métaux alcalins. Cette solution a été adoptée pour les lampes à sodium, une couche de borax empêche l'attaque rapide du verre.

Lampes à décharge. — J'ai utilisé au début des recherches une lampe Pirani.

L'enveloppe de verre extérieure avait été modifiée, de façon à pouvoir y adapter un disque de quartz qui servait de fenêtre de sortie pour les radiations. Il était picéiné sur un rodage plan. Pendant le fonctionnement, un violent courant d'air refroidissait le masticage. Dans ces conditions le brûleur donnait, avec une intensité assez bonne, le deuxième doublet de la série principale du sodium. Il faut remarquer à ce sujet que l'intensité du doublet 3 303 varie beaucoup d'une lampe à l'autre.

J'ai construit également une lampe à basse pression et haute tension, d'un type analogue à celui décrit par Ellett.

Le courant alternatif, provenant d'un transformateur, passait à travers un gaz inerte : le néon, dans un tube de quartz de 5 mm. de diamètre. Ce dernier était soudé par l'intermédiaire de deux joints quartz-pyrex à deux chambres cylindriques contenant les électrodes de nickel. La pression du néon était de 2 mm. de mercure.

Au centre du tube de quartz était soudé un tube latéral qui avait été rempli de sodium par distillation. La lampe alimentée sous 1 000 volts donnait le spectre du néon. En chauffant le tube latéral et la portion avoisinante du tube principal, par un courant d'air chaud, la vapeur de sodium diffusait dans l'appareil.

En réglant la température vers 240° les raies du néon disparaissaient dans la région centrale, pour faire place aux raies du sodium. Le doublet 3 303 était intense, malheureusement, le tube brunissait assez vite à cette température.

Décharge sans électrodes. — L'emploi de la décharge sans électrodes permet d'obtenir, avec beaucoup de facilité, des sources de

lumière à grande brillance. On sait, en effet, depuis J. J. Thomson (3), qu'un récipient contenant un gaz à faible pression placé dans un champ alternatif de haute fréquence s'illumine. Dans de nombreux montages, le champ est produit par le passage dans un solénoïde d'un courant alternatif très rapidement variable, provenant de la décharge d'une bouteille de Leyde à travers un éclateur. Ce procédé a été employé par Kowalski (4) pour étudier les radiations émises par les vapeurs de zinc, de mercure, de cadmium, puis par Mac Lennan (5), pour le potassium, par Dunoyer (6), pour le césium et le rubidium et par de nombreux spectroscopistes. L. et E. Bloch ont examiné ainsi de nombreux éléments.

Ce sont surtout les raies des spectres d'étincelle des divers ordres qui sont excitées dans la décharge par ondes courtes amorties.

En ondes entretenues, le phénomène est différent, ce sont surtout les raies du spectre d'arc qui prédominent, car l'amplitude maximum du courant oscillant n'est pas, en général, suffisante pour amener les atomes ou les molécules à des niveaux d'énergie assez élevés.

L'obligation de chauffer le métal, pour produire dans l'ampoule une pression de vapeur convenable, est un inconvénient. On peut s'en dispenser en introduisant dans la lampe un gaz rare à faible pression. La décharge dans le gaz inerte chauffe peu à peu l'ampoule. Le spectre du métal apparaît bientôt et se substitue à celui du gaz étranger, comme dans les lampes ordinaires à décharge.

F. Esclangon (7) a étudié, de façon détaillée, les particularités de fonctionnement de ces sources et proposé une théorie de la décharge. Parmi tous les montages d'émission d'ondes courtes entretenues, le montage de Mesny (8) est particulièrement commode.

J'ai utilisé ce montage avec deux lampes Fotos E.200 dont la dissipation anodique est de 150 watts; puis avec deux lampes Mazda 3.W.150, de puissance analogue aux précédentes. La longueur des ondes ainsi produites était de l'ordre de 17 m. avec les E.200 et de 12 m. environ avec les 3.W.150.

Les 10 spires du circuit d'anode avaient 55 mm. de diamètre; elles formaient une hélice dont le pas était de 8 mm. La self-induction de couplage du circuit de grille comportait 4 ou 6 spires de 75 mm. de diamètre, enroulées au pas de 15 mm.

La tension d'alimentation des anodes était obtenue à partir du secteur alternatif par un montage redresseur classique à deux valves à mercure.

Fabrication des ampoules. — La fabrication des ampoules est relativement simple. Ce sont des tubes de pyrex de 40 mm. de longueur et de 30 mm. de diamètre dont une extrémité hémisphérique est obtenue par aspiration; de cette façon la paroi est suffisamment mince pour que la transmission du proche ultra-violet se fasse sans pertes.

L'ampoule est dégazée très soigneusement, on la chauffe plusieurs heures à 450° ; on peut opérer plus rapidement, en provoquant la décharge sans électrode dans le tube rempli de néon ; il est nécessaire de recommencer plusieurs fois l'opération pour chasser les gaz adsorbés. Le sodium déjà purifié est alors admis dans l'ampoule par distillation, suivant la méthode que j'ai décrite. Avant d'introduire le néon dans le tube, il faut le faire séjourner dans la partie de l'appareil en relation avec les pièges à air liquide et à P^2O^5 , de façon à utiliser un gaz parfaitement sec. Il passe de la burette dans l'appareil, à travers un tube capillaire, de manière à pouvoir régler facilement la pression finale d'admission.

La pression joue un rôle important dans le phénomène. Ainsi qu'il résulte d'observations déjà anciennes, un gaz placé dans une ampoule et soumis à un champ électromagnétique de haute fréquence, devient faiblement conducteur et s'illumine un peu à partir d'une certaine pression, qui dépend de la nature du gaz, puis la conductibilité et la lueur varient lentement lorsque la pression décroît. Il se produit ensuite une brusque augmentation de la conductibilité ; en même temps le gaz devient très lumineux et le tube s'échauffe beaucoup.

La discontinuité dans le régime de la décharge a lieu généralement lorsque la pression est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre de mercure. Toute diminution ultérieure de la pression éteint progressivement le tube. La lueur disparaît complètement aux basses pressions.

Pour déterminer les conditions optima de pression, il convient d'étudier le fonctionnement de l'ampoule lorsqu'elle est encore reliée à l'installation à vide. Dans le domaine des pressions qui donnent une grande brillance au gaz, la température s'élève rapidement, la tension de vapeur de sodium monte, bientôt les radiations caractéristiques du métal apparaissent.

La puissance dissipée par les lampes est un facteur qui permet de faire varier également l'excitation du gaz. On peut la régler commodément en agissant, soit sur le courant de chauffage des filaments, soit sur la tension anodique.

Dans le but d'effectuer des mesures relatives d'intensité de la raie 3 303 Å et d'analyser sa structure au microphotomètre, j'ai enregistré au spectrographe les radiations émises par l'ampoule dans des conditions variées.

La position du tube dans les spires influe sur l'intensité des radiations de résonance. C'est au voisinage immédiat de la fenêtre de sortie que doit se produire le maximum d'excitation du gaz pour éviter que le rayonnement ait à traverser une couche épaisse de vapeur absorbante.

J'ai constaté ainsi qu'une pression de 45/100 de millimètre permet-

taît de réaliser des sources convenables, dont le brunissement était assez lent. La diminution de l'intensité, due à cette cause, peut être gênante dans certains cas, aussi j'ai réalisé une ampoule en quartz dont la surface interne était protégée par une mince couche de chlorure de sodium. Le sel pur était d'abord fondu sous vide, puis introduit en petite quantité dans l'ampoule et fondu à nouveau. En promenant le liquide dans l'ampoule, chauffée localement au chalumeau, il est facile de réaliser un enduit assez mince. Par refroidissement lent, la couche de liquide protecteur cristallise et reste assez transparente. Pendant l'opération, la vapeur du sel se condense sur les parois froides en donnant une pellicule blanchâtre opaque.

BIBLIOGRAPHIE

1. DUNOYER. — *Le Rad.*, **7** (1910), 303 ; **9** (1912), 182.
2. HASCHE, POLANYI, VOGT. — *Z. f. P.*, **41** (1927), 583.
3. J. J. THOMSON. — *Phil. Mag.*, **32** (1891), 321.
4. KOWALSKI. — *C. R.* (1914), 788.
5. MAC LENNAN. — *Proc. Roy. Soc.*, **100** (1921), 182.
6. DUNOYER. — *J. de Phys.* (1922).
7. ESCLANGON. — *Ann. de Phys.*, **1** (1934), 267.
8. MESNY. — *Ond. El.* (1924), 26.

CHAPITRE III

Phénomène d'absorption cumulative.

§ 1. Les raies d'absorption d'un gaz ou d'une vapeur métallique monoatomique. — Comme je l'ai indiqué, il apparaît dans le spectre de fluorescence sensibilisée du thallium et dans celui du cadmium des raies dont l'énergie dépasse de beaucoup celle du niveau de résonance du mercure. Pour expliquer leur production, Franck et Cario ont fait appel à l'énergie d'agitation thermique des atomes.

Ce mode d'interprétation revient à supposer implicitement que les atomes de mercure, participant aux transferts, se trouvent dans un état unique d'activation, provoqué par l'absorption de la radiation de résonance 2537 Å qui est la seule raie de résonance que puisse transmettre le quartz d'une lampe à arc éclatant dans le mercure (exception faite pour la raie 1849 Å qui est très absorbée et qu'il est facile d'éliminer).

L'hypothèse précédente serait inattaquable s'il était possible d'utiliser, dans ce genre de recherches, un monochromateur à la fois effi-

sur un niveau de résonance pouvait, avant de revenir à l'état normal, absorber toutes les radiations qui dans le schéma spectral aboutissent au niveau de résonance considéré. Ce dernier se comporte alors, au point de vue de l'absorption, comme un niveau fondamental. Les atomes, à la suite de sauts quantiques successifs, prennent des états énergétiques de plus en plus riches. Pratiquement, le nombre de ces sauts est très limité. En effet, dans de bonnes conditions expérimentales, 1 cm³ d'une vapeur ou d'un gaz peut absorber de 10¹⁶ à 10¹⁷ quanta par seconde; la vie moyenne d'un état activé étant, en général, voisine de 10⁻⁸ seconde, il y aura, quand l'état de régime sera établi, de 10⁸ à 10⁹ particules excitées par unité de volume. Sous la pression partielle qui correspond à une si faible concentration, un gaz ne se trouve plus dans les conditions optima d'absorption. Le raisonnement s'appliquera, pour la deuxième absorption, à un nombre beaucoup plus petit de quanta, de l'ordre de 10¹¹. On voit ainsi que la probabilité d'observer plus de deux absorptions successives est très petite. Il faut remarquer toutefois que cette conclusion peut être modifiée dans le cas de niveaux à longue vie moyenne (états métastables).

Les observations de Füchtbauer résultaient d'études entreprises sur la vapeur de mercure (schéma de niveaux, fig. 5). Terenin (2) et surtout Wood et Gaviola (3), ont cherché à préciser davantage le mécanisme de cette absorption multiple.

§ 2. **Expériences de Wood.** — Leur appareil se composait d'un récipient de quartz en relation avec une pompe à vide. La vapeur de mercure pouvait être irradiée par la lumière provenant de deux arcs. L'extrémité négative de l'une des lampes, du type vertical, était refroidie par un courant d'eau. La deuxième lampe non refroidie, ne pouvait fournir par conséquent la radiation de résonance 2537.

La lumière émise par l'arc refroidi traversait un filtre à vapeur de brome ne laissant passer que les raies 2537, 2967 et 3125, 3131. Lorsqu'il fonctionnait seul, le spectrographe enregistrait, en plus des radiations excitatrices, les raies ultra-violettes 3654 et 3663.

Si l'on se reporte au schéma de niveaux de l'atome de mercure, on voit que les atomes amenés dans l'état 2³P₁, par absorption de la raie 2537, peuvent atteindre, par absorption ultérieure des raies 3125 ou 3131, les niveaux 3³D₁ ou 3³D₂ et de là revenir, soit directement à l'état 2³P₁, en émettant des radiations identiques aux radiations absorbées, soit à l'état métastable 2³P₂ en émettant les raies 3654 ou 3663.

Lorsque les deux lampes fonctionnent simultanément, la lumière de fluorescence s'enrichit des radiations de longueurs d'onde 4047, 4358, 5461. Cette dernière persiste encore en filtrant la lumière de l'arc chaud, par un verre au cobalt, qui transmet seulement le bleu.

Dans ce cas, l'expérience montre que les atomes dans l'état 2^3P_1 sont capables d'absorber la raie 4358, ce qui les conduit au niveau 2^3S_1 . Le retour à l'état normal s'effectue par les voies $2^3S_1-2^3P_0$, $2^3S_1-2^3P_1$, $2^3S_1-2^3P_2$.

Wood montra encore qu'en filtrant toute la lumière excitatrice à travers la vapeur de brome, transmettant seulement les raies 2537, 2967, 3125-3131, coupant les radiations 4646, 4358 et réduisant la raie 3650 au tiers de son intensité normale, que les atomes peuvent passer aux niveaux 3^3D_1 , 3^3D_2 , 3^1D_2 à partir de l'état 2^3P_1 par absorption des raies 3131, 3125 et 3131,84 d'intercombinaison. Ils sont décelés par l'émission des raies intenses 3654 et 3662,8 et des raies jaunes 5769,6-5789,69-5790,66.

Sans entrer davantage dans le détail des intéressantes expériences de Wood, on voit qu'elles ont permis de confirmer la réalité du processus d'absorption par échelons, et de montrer comment l'énergie interne des atomes peut prendre des valeurs supérieures à celle du niveau de résonance.

§ 3. Emission de la radiation 1849 A. — L'absorption cumulative peut jouer un rôle important dans l'étude des phénomènes de fluorescence sensibilisée. Dans le cas de la vapeur de mercure, l'atome amené préalablement sur le niveau de résonance doit pouvoir, par le mécanisme invoqué, passer à l'état 2^1S_2 par absorption de la raie 4077,8 et de là retomber au niveau fondamental en passant par l'état 2^1P_1 . Ces transitions sont liées à l'émission des raies 10139 et 1849 A.

Le niveau précédent peut être atteint également à partir des états 2^3S_1 , 3^1D_2 , 3^3D_1 , 3^3D_2 , ces derniers ont été observés par Wood. Ainsi, la probabilité de trouver des atomes dans l'état 2^1P_1 doit-elle être assez grande puisque plusieurs processus concourent à leur production.

Je me suis proposé d'étudier s'il était possible de déceler la radiation 1849 A, dans le rayonnement de fluorescence de la vapeur de mercure, irradiée par quelques-unes des raies de son spectre d'arc.

Cette éventualité est importante, car la raie 1849 A étant une radiation de résonance, l'énergie d'excitation correspondante est transmise de proche en proche, d'un atome de mercure à l'autre, en multipliant ainsi les chances pour que les atomes activés puissent contribuer aux chocs de seconde espèce.

Dispositif expérimental. — Rumpf (4) a rencontré quelques difficultés pour démontrer la résonance de la vapeur de mercure excitée par la radiation 1849. Dans le domaine spectral qui s'étend de 1971 à 1751 A, la molécule d'oxygène présente une série de bandes d'absorption dites de Schuman-Runge $^3\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_u^-$, qui deviennent de plus en plus intenses vers les faibles longueurs d'onde. Le quartz a

aussi un coefficient d'absorption important dans cette région. Grath (5) a calculé que dans un spectrographe comportant deux lentilles et un prisme, soit au total une épaisseur de 2,55 cm. de quartz, ce dernier absorbe près de 50 o/o de la lumière qui le traverse. Dans l'appareil le trajet des rayons lumineux est voisin de 40 cm., une telle épaisseur d'air absorbe seulement 17 o/o du rayonnement.

Le meilleur quartz fondu, d'ailleurs, est un peu moins transparent que le quartz cristallin, certaines lames de quartz fondu ne transmettent pas la lumière au delà de 2 000 Å (6).

J'avais à ma disposition un petit spectrographe Féry (7) à optique de quartz. Cet appareil permet d'enregistrer normalement sur la plaque le domaine spectral qui s'étend de 2 200 Å environ jusqu'au visible.

J'ai modifié le réglage de façon à pouvoir déceler la région située de part et d'autre de 1 849 Å. Pour cela, j'ai opéré par tâtonnements, en faisant tourner le prisme à face courbe autour d'un axe vertical et en faisant coulisser son support pour lui faire subir une translation parallèlement à la direction de l'axe optique de la lentille cylindro-sphérique qui donne, sur la fente, une image linéaire de la source. Pour terminer la mise au point, il a suffi de faire pivoter le porte-châssis. Dans ce travail préliminaire, le rayonnement utilisé provenait d'un générateur à étincelles à haute fréquence; elles éclataient entre deux électrodes d'aluminium. On trouve, en effet, dans le spectre d'étincelle de ce métal, des raies très intenses de longueur d'onde 1 854 et 1 862 Å. Les plaques étaient sensibilisées par une mince pellicule d'huile suivant la méthode préconisée par Duclaux et Jeantet (8).

Pour diminuer l'absorption, le spectrographe était placé dans un cylindre d'acier, qui pouvait être fermé par deux flasques et vidé au moyen d'une pompe à palettes. Grâce au vide qui régnait dans l'appareil, le gain de lumière était approximativement de 28 o/o, puisque le trajet des rayons lumineux est voisin de 70 cm. Le récipient destiné à contenir la vapeur de mercure soumise à l'expérience, était masticqué dans une ouverture ménagée dans une des flasques de la chambre à vide. C'était un petit cylindre de laiton obturé, du côté faisant face au spectrographe, par un disque de fluorine; l'autre base était reliée, par un ajustage soudé, à une pompe à diffusion. Le degré de vide était contrôlé avant chaque expérience au moyen d'une jauge de MacLeod.

La surface latérale du récipient portait deux fenêtres disposées l'une horizontalement, l'autre verticalement et fermées toutes deux par des lames de quartz de façon à pouvoir exciter la fluorescence de la vapeur par deux sources indépendantes. L'une était un brûleur à haute tension, qui donne avec beaucoup d'intensité la radiation de résonance 2 537, l'autre était une lampe à mercure ordinaire. Avec ce dispositif, l'observation de la fluorescence se faisait dans une direction

perpendiculaire au trajet des radiations excitatrices. Le spectre de la lumière émise par le brûleur à haute tension comporte la raie 1849 Å. Pour l'éliminer, il suffit de disposer sur le trajet de la lumière incidente, soit un cristal de calcite, qui est transparent jusqu'à 2000 Å, soit une pellicule mince de verre pyrex obtenue par soufflage. Dans ces conditions, la radiation 1849 apparaît sur les plaques après 5 heures de pose.

§ 4. **Discussion des résultats.** — Ce temps de pose semble indiquer que la concentration des atomes dans l'état 2^1P_1 est faible. Il faut remarquer que, dans les conditions de l'expérience, la tension du mercure était voisine de 2,5/1 000 mm., c'est-à-dire très différente de la pression optima. Une pression supérieure ne faciliterait certainement pas l'observation de la raie 1849 Å. Le rayonnement exciteur était dirigé dans l'appareil précédemment décrit de façon à produire l'activation par échelons dans une tranche de vapeur située à 2 mm. de la fenêtre de fluorine. L'espace mort joue alors le rôle d'écran absorbant pour la radiation de résonance 1849, même à basse pression; cet effet diminue l'intensité du rayonnement recueilli par le spectrographe dont l'optique n'est déjà pas très transparente dans cette région du spectre. Il faudrait encore tenir compte du rendement de fluorescence de la pellicule d'huile qui recouvre l'émulsion photographique.

§ 5. **La fluorescence sensibilisée et l'absorption cumulative.** — Pour étudier les phénomènes de fluorescence sensibilisée, les expérimentateurs opèrent, en général, à pression suffisamment élevée afin que l'absorption de la radiation de résonance soit très intense et localisée dans une couche mince de vapeur. Il paraît donc vraisemblable que le nombre des atomes de mercure qui se trouvent dans l'état 2^1P_1 , de 6,6 e.-v. d'énergie, n'est pas négligeable.

D'autre part, les expériences de Wood ont montré que le niveau métastable 2^3P_2 (5,43 e.-v.) prend naissance, en particulier, au sein de la vapeur par le mécanisme de l'absorption cumulative. La durée d'existence de ce niveau est relativement longue, de l'ordre du 1/100 de seconde; les atomes métastables seront particulièrement efficaces pour activer des particules par transfert d'énergie.

Dans le cas de la fluorescence indirecte du thallium, les raies qui proviennent des transitions spontanées concernant les niveaux de 5,2 et 5,3 e.-v. d'énergie peuvent s'expliquer en considérant les chocs de seconde espèce avec les atomes métastables de mercure.

§ 6. **Remarque.** — Une autre éventualité paraît devoir retenir l'attention. Le potentiel d'ionisation de l'atome de thallium est 6,08 volts. Si une interaction est possible entre un atome de mercure

dans l'état 2^1P_1 (6,6 e.-v.) et un atome de thallium, il doit apparaître des ions thallium dans le mélange qui pourront être observés par le spectre de recombinaison. Suivant les travaux de Mohler dans les spectres de recombinaison figurent avec intensité les raies provenant des niveaux de grande énergie.

Quoi qu'il en soit, il résulte de cette discussion que la participation de l'énergie cinétique aux chocs de seconde espèce n'est pas établie d'une façon nette. Au chapitre suivant, d'autres faits témoigneront encore de la difficulté de l'interprétation des phénomènes de fluorescence indirecte.

BIBLIOGRAPHIE

1. FÜCHTBAUER. — *Phys. Zeit.*, **21** (1920), 635.
2. TEREININ. — *Z. f. P.*, **37** (1926), 98.
3. WOOD et GAVIOLA. — *Phil. Mag.*, **50** (1925), 774 ; **4** (1927), 466 ; **6** (1928), 271, 352.
4. RUMPF. — *Z. f. P.*, **29** (1924), 196.
5. GRANATH. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 1045.
6. TERRIEN. — *Rev. d'Opt.*, **8** (1936), 258.
7. FÉRY. — *C. R.* (1920).
8. DUCLAUX et JEANTET. — *J. de Phys.*, **2** (1921), 154 ; *Rev. d'Opt.*, **2** (1923), 384.
9. MOHLER. — *Phys. Rev.*, **31** (1928), 187.

CHAPITRE IV

Spectres moléculaires.

§ 1. Formation de molécules dans certaines vapeurs monoatomiques. — Presque tous les travaux qui ont été entrepris sur les phénomènes de fluorescence sensibilisée ont été effectués dans des conditions telles que les concentrations de vapeurs métalliques en présence étaient relativement grandes. Les pressions étaient de l'ordre de plusieurs millimètres pour chacun des corps utilisés.

Ces pressions élevées facilitent évidemment l'observation du phénomène ; la probabilité de rencontre dépendant directement des concentrations, par contre, elles favorisent la formation de molécules.

Un certain nombre de vapeurs métalliques, qu'on serait en droit de supposer monoatomiques, en particulier celles de zinc, de cadmium et de mercure, contiennent une proportion assez faible de molécules dont la concentration dépend du nombre de chocs convenables à leur formation, donc, en définitive, de la pression.

Eisenchitz et London (1) ont expliqué leur formation par l'existence de faibles forces d'attractions interatomiques aux grandes distances de séparation. Les forces d'attraction prennent naissance durant le temps très court pendant lequel l'atome perd la symétrie électrique qu'il présente en moyenne. Le champ variable qui apparaît ainsi, induit dans un autre atome un dipôle variant continuellement dans le temps. L'interaction qui en résulte est une attraction permanente entre les atomes.

§ 2. Emission de bandes et de raies de fluorescence. — L'étude de ces molécules a suscité un nombre considérable de travaux. Finkelburg, Mrozowski (2) (3) décrivent les spectres d'émission et de fluorescence des molécules Hg^2 , Cd^2 , Zn^2 , dont les comportements sont analogues ainsi que leurs bandes d'absorption.

Les phénomènes sont assez complexes ; pour les interpréter, on a recours aux courbes d'énergie potentielle de ces quasi-molécules considérées comme formées d'atomes dans différents états d'activation.

On constate, d'autre part, à côté des bandes de fluorescence moléculaire, produites en excitant la vapeur par les longueurs d'onde comprises dans le domaine des bandes d'absorption, l'émission de raies spectrales caractéristiques des atomes.

Ces raies peuvent s'expliquer, soit en supposant une dissociation de la molécule activée en un atome normal et un atome excité, soit en imaginant une cession de l'énergie d'activation de la molécule à un atome normal au moment d'un choc.

Voici quelques-uns des résultats expérimentaux obtenus avec la vapeur de cadmium.

Van den Lingen (4) observe une bande de fluorescence avec la raie 3 261 Å, en irradiant la vapeur par les longueurs d'onde comprises entre 2 600 et 3 261 Å.

Power (5) excitait la vapeur de cadmium par la lumière provenant du spectre d'étincelles du cadmium et du nickel. Dans les deux cas, il obtenait la raie de résonance 3 261 et le triplet visible 4 678-4 800-5 086.

Kapucinski (6) constate que la raie 3 261 est déjà émise à 450° par la vapeur saturante de cadmium ; en élevant la température, l'intensité décroît ; lorsque la lumière excitatrice comporte les radiations du spectre d'étincelles du zinc, du magnésium, du fer, de l'aluminium, et surtout avec ces deux derniers corps, le triplet aigu apparaît fortement ainsi que le triplet diffus.

Jablonski (7) indique que toutes les sources qui donnent des raies intenses entre 2 150 et 1 950 Å sont efficaces pour obtenir le triplet visible lorsque la température est comprise entre 600° et 700°.

Kalinowska (8) dans une étude relative au mécanisme du phéno-

mène opère entre 600° et 700°. L'intensité du triplet aigu croît avec la température.

Cram (9) retrouve tous les résultats précédents et précise la forme et la position relative des courbes d'énergie potentielle.

L'ensemble de ces faits conduit à formuler quelques réserves quant à la contribution de l'énergie cinétique invoquée pour expliquer, dans les expériences de fluorescence sensibilisée l'apparition de certaines raies spectrales.

§ 3. Observations relatives au niveau 2^3S_1 du cadmium. — L'émission du triplet aigu du cadmium, dans les expériences de Franck et Cario, peut-être consécutive à l'absorption par les molécules de ce corps, présentes en minorité, de radiations comprises entre 1 950 et 2 100 Å. L'énergie des photons de ce domaine de longueur d'onde s'étale de 6,6 à 5,9 e.-v. qui est suffisante pour expliquer la présence d'atomes de cadmium d'énergie 6,35 e.-v.

Dispositif expérimental. — Afin de confirmer ce point, j'ai irradié la vapeur de cadmium pure en utilisant comme source de lumière l'arc à vapeur de mercure. Pour que l'expérience ait un sens, il fallait éliminer du tube scellé contenant le cadmium toute trace de mercure. Le cadmium avait été prélevé au cœur d'un bâton de cadmium et introduit dans le tube en plein air de façon à éviter tout contact avec l'atmosphère du laboratoire.

Pendant la durée des opérations de pompage, trois pièges à air liquide défendent l'accès du tube aux vapeurs provenant de la jauge ou des pompes à diffusion. Le cadmium après plusieurs distillations successives était admis dans le récipient de quartz dégazé préalablement pendant 5 heures à 800°.

J'ai utilisé comme source un arc à mercure. Le dispositif expérimental est indiqué dans le schéma.

Résultats. — En maintenant le tube à 450°, par chauffage dans un four à résistances, seule la raie 3 261 du cadmium est visible après une pose de 5 heures.

En portant la température à 600°, une observation de même durée permet d'enregistrer deux raies seulement du triplet aigu. Ces raies sont d'ailleurs faibles. L'absence de la raie 4 678 est imputable probablement au temps de pose trop court, car les probabilités de passage du niveau 2^3S_1 aux niveaux inférieurs 2^3P_0 , 2^3P_1 , 2^3P_2 sont différentes. Les rapports d'intensité des raies du triplet sont, d'après Dorgelo, comme 5 : 3 : 1.

Une autre expérience, réalisée à 620°, dans laquelle la source était l'étincelle d'un éclateur à électrodes d'aluminium, a donné le même résultat : apparition des deux mêmes raies du triplet.

J'ai complété ces observations en irradiant à nouveau le récipient de silice, contenant cette fois les vapeurs de mercure et de cadmium, par

les raies du spectre d'étincelles de l'aluminium. La pression de vapeur de mercure était de 0,025 mm., le cadmium contenu dans le tube principal était porté à 610°.

L'expérience a été poursuivie pendant 7 heures, elle a donné un résultat analogue à celui indiqué précédemment avec cette différence, toutefois, que les trois raies du niveau 2^3S_1 figurent sur le spectrogramme.

Au sujet de cette dernière expérience, je dois signaler quelques recherches qui ont été entreprises dans le but de mettre en évidence la formation de molécules complexes instables.

Winans (10) a étudié les mélanges de vapeur de mercure et de zinc, de mercure et de cadmium. Il a observé deux bandes de fluorescence qui n'appartiennent pas aux deux éléments et qu'il a attribuées à des molécules $HgZn$, $HgCd$.

Waring (11) a porté son attention sur les mélanges de vapeur de mercure et de thallium, de vapeur de cadmium et d'indium. Il indique également de nombreuses bandes d'absorption dont l'origine est liée à la présence des molécules $HgTl$, $CdIn$.

Les recherches de Spiewankiewicz (12) se rapportent au mélange de vapeurs saturantes de zinc et de cadmium. Le domaine d'excitation de la fluorescence, caractéristique du mélange, est compris entre 2 300 et 2 150 Å. Le spectre de fluorescence comprend une bande continue très large s'étalant de 4 850 à 6 400 Å et les raies des triplets aigus des deux corps.

Conclusions. — Ces phénomènes, peu étudiés encore, soulignent à nouveau le rôle considérable que joue la pression dans la fluorescence et montrent la difficulté de départager de façon sûre les effets proprement atomiques des effets attribuables aux molécules peu stables.

Les atomes absorbent de façon sélective la lumière incidente, par suite on peut prévoir les niveaux d'énergie atteints ; les molécules, lorsqu'elles sont présentes, interviennent à leur tour pour absorber toutes les radiations contenues dans le domaine de leurs bandes d'absorption et donner naissance à des atomes, dont les niveaux d'activation peuvent différer des précédents.

Ces résultats suffisent pour préciser les nombreuses difficultés rencontrées dans l'interprétation des expériences et qui sont dues au rayonnement complexe utilisé par les différents auteurs. Dans le cas particulier du travail de Franck et Cario sur la fluorescence indirecte du cadmium, il reste une grande incertitude sur le mécanisme de production du niveau 2^3S_1 de 6,3 volts d'énergie ; il peut être relié, soit à la présence d'atomes de mercure amenés dans un état d'activation élevé par absorption cumulative, soit à l'existence de molécules instables, soit même à ces deux phénomènes. Cette incertitude peut être levée par l'emploi de radiations excitatrices dont les longueurs d'onde s'étalent dans un domaine limité.

BIBLIOGRAPHIE

1. EISENCHITZ et LONDON. — *Z. f. P.*, **60** (1930), 491.
2. FINKELNBURG. — *Phys. Zeit.*, **73** (1933), 529.
3. MROZOWSKI. — *Z. f. P.*, **62** (1930), 314.
4. VAN DER LINGEN. — *Z. f. P.*, **6** (1921), 403.
5. POWER. — *Phys. Rev.*, **26** (1925), 761.
6. KAPUCINSKI. — *Z. f. P.*, **41** (1927), 214.
7. JABLONSKI. — *Z. f. P.*, **45** (1927), 880.
8. KALINOWSKA. — *C. R.*, **196** (1933), 168.
9. CRAM. — *Phys. Rev.*, **46** (1934), 205.
10. WINANS. — *Phys. Rev.*, **32** (1928), 427 ; *Phil. Mag*, **7** (1929), 555.
11. WARING. — *Phys. Rev.*, **32** (1928), 435.
12. SPIEWANKIEWICZ. — *Acta Phys. Pol.*, **3** (1932), 345.

CHAPITRE V

Extinction des radiations de résonance.

§ 1. Aspect du phénomène. — La probabilité de l'excitation indirecte des atomes par chocs de seconde espèce est faible. Pour en faciliter l'observation, il faut disposer de sources intenses de lumière capables de provoquer l'activation d'un très grand nombre de particules. Cette condition n'est pas toujours réalisable, aussi faut-il qu'au cours des expériences des phénomènes parasites ne viennent diminuer la concentration des atomes actifs.

L'étude qui va suivre se rapporte uniquement au sodium et au cadmium que j'ai utilisés dans des expériences qui seront décrites plus loin.

De nombreux expérimentateurs, après Wood, ont étudié l'effet de la présence de gaz étrangers sur la résonance des vapeurs métalliques.

On observe, en général, que l'intensité et la nature de la radiation de résonance réémise par une vapeur activée, en présence d'autres gaz ou d'autres vapeurs, diffèrent notablement de celles qui correspondent au corps utilisé, pris à l'état pur, dans les mêmes conditions.

Le mécanisme du phénomène a été indiqué par Franck. Il s'agit, là encore, d'un transfert d'une partie ou de toute l'énergie d'activation des atomes aux molécules du gaz présent à la suite d'un choc de deuxième espèce. L'effet de ces chocs diminuera par conséquent, le nombre des atomes excités et par suite l'intensité de la radiation réémise.

La présence du gaz étranger complique le phénomène. Si la pression est suffisante, les chocs provoquent, quand ils ne se produisent pas dans des conditions favorables aux transferts, un élargissement asymétrique de la raie d'absorption, comme l'a montré d'abord Lorentz.

Cet accroissement de l'absorption de la raie excitatrice fait prévoir une augmentation de l'intensité de la radiation de fluorescence.

Les deux phénomènes agissent en sens inverse, si bien que le premier effet peut être masqué par le second. Le dernier est de toute façon négligeable aux pressions inférieures à quelques millimètres de mercure.

§ 2. Quelques résultats expérimentaux. — L'extinction de la radiation de résonance 5 890-5 896 du sodium est très nette en particulier avec l'hydrogène et l'azote (Mannkopf (1), von Hamos (2), Terenin et Prileshajewa (3)).

Ces deux molécules ont des niveaux d'énergie de vibrations voisins du niveau de l'atome du sodium activé.

D'autre part, Bender (4) a fait des expériences analogues avec le cadmium en présence d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'azote. Il trouve que l'hydrogène est très efficace pour étouffer la radiation de résonance 3 261. L'effet est déjà sensible lorsque la pression du gaz est voisine de 0,01 mm. de mercure ; l'extinction est pratiquement complète lorsque la pression atteint 4 mm.

Ces résultats sont confirmés par Hoffmann (5), il trouve en effet que l'hydrogène, sous une pression de 2 mm., empêche toute absorption des raies du cadmium dont les niveaux de départ sont les niveaux 2^3P_0 , 2^3P_1 , 2^3P_2 et le niveau d'arrivée, le niveau 2^3S_1 . Le degré d'absorption donnant une mesure relative de la concentration des atomes dans l'état 2^3P_1 .

Les niveaux d'énergie de vibration de la molécule d'hydrogène, prise à l'état fondamental, sont, d'après les résultats obtenus à partir des spectres d'absorption par Dieke et Hopfield (6) : 0-0,51-1,1-1,47-1,68-2,28-2,66-2,99-3,30-3,59-3,84-4,05, etc., électrons-volts.

L'un d'eux, le niveau 3,83 est très voisin du premier niveau de résonance ce qui pourrait expliquer l'effet si marqué de l'hydrogène (1). Ce niveau n'est pas très supérieur à celui de l'atome de sodium dans l'état $3^2P_{\frac{1}{2}}$ (voir schéma de niveaux, fig. 6), qui atteint 3,73. Il est par conséquent possible que l'hydrogène diminue fortement la concentration des atomes de sodium amenés dans cet état.

(1) Bender a observé les bandes de la molécule CdH.

Toutes ces études font ressortir la nécessité d'éliminer toute trace de gaz étranger dans les expériences relatives aux radiations de résonance.

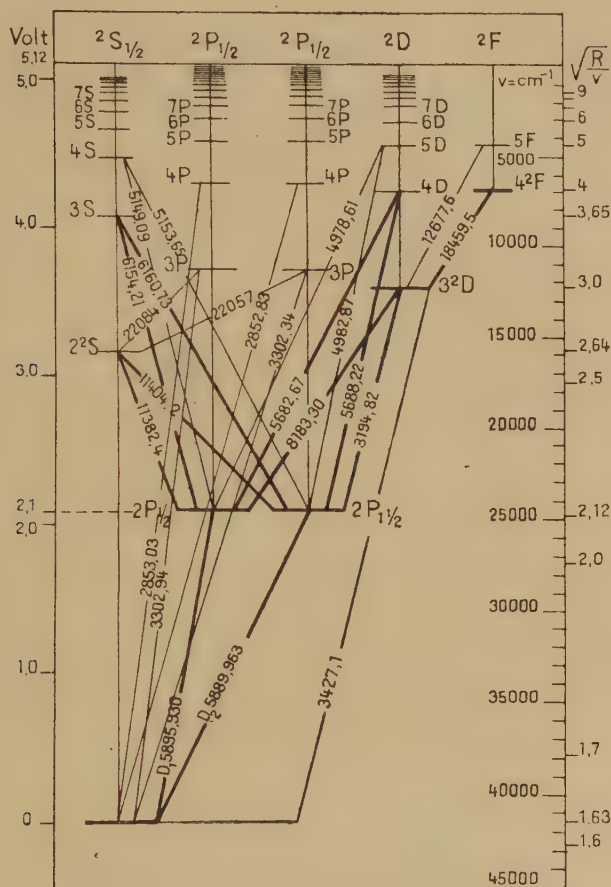


Fig. 6. — Schéma de niveaux du Sodium.

§ 3. Expérience personnelle. — Les métaux alcalins sont assez difficiles à purifier. Le sodium se recouvre rapidement à l'air d'une pellicule de soude et l'hydrogène est absorbé en partie par le métal.

Après un grand nombre de distillations dans le vide, on n'a pas la certitude d'avoir du sodium complètement exempt d'hydrogène. Différents expérimentateurs ont remarqué qu'il était difficile de con-

server un vide parfait dans un récipient scellé contenant des métaux alcalins (Mohler (7)).

Les gaz occlus sont libérés peu à peu quand on élève la température du récipient ; leur teneur en hydrogène est importante.

Pour ces raisons, je me suis proposé d'examiner qualitativement si ce dernier gaz a une influence marquée pour étouffer la radiation 3 303 du sodium. Le spectre de fluorescence de la vapeur activée par absorption de ce quantum est complexe. Il contient les deux premiers doublets de la série principale.

Les premières observations à ce sujet sont celles de Strutt (8), de Cario et Frauck (9) et de Terenin (10) ; des études plus précises ont été également faites pour analyser le mécanisme de cette fluorescence par Weiss (11), Christensen et Rollefson (12).

L'atome de sodium dans l'état $3^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$ a trois possibilités pour retourner à l'état fondamental :

1° soit directement, avec émission du doublet 3 303 ;
 2° soit en trois étapes en passant par les niveaux intermédiaires $2^2S_{\frac{1}{2}}$, $2^2P_{\frac{1}{2}}$ avec émission des doublets 22 057-22 084 ; 11 404-11 382 ; 5890-5 896 ;

3° soit en prenant successivement les états des niveaux 3^2D , $2^2P_{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}}$; il y aura, là encore, émission entre autres des raies D. La probabilité de ces différentes transitions naturelles est peut être influencée par les chocs avec un gaz étranger ; on aurait ainsi une autre cause d'extinction de la radiation de résonance.

Méthode expérimentale. — La méthode est simple en principe. Elle consiste à déterminer les intensités des raies de fluorescence de la vapeur de sodium d'abord prise à l'état pur, puis en présence d'hydrogène dans les mêmes conditions expérimentales.

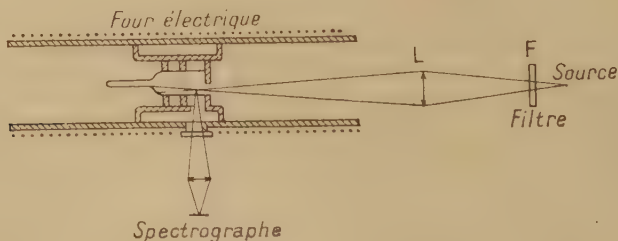


Fig. 7.

Le récipient de quartz fondu contenant le sodium est placé au centre d'un four électrique (fig. 7). La température du réservoir à sodium est maintenue à 200°, le reste du récipient à une température

légèrement supérieure : 210° , afin d'empêcher la condensation de la vapeur sur la fenêtre plane de l'appareil. A cette température on n'a pas à craindre le brunissement du quartz, de plus la tension de vapeur est suffisamment basse pour que la résonance secondaire ne vienne perturber l'intensité de la fluorescence.

Un cylindre de fer, qui joue le rôle de volant de température, entoure le récipient. Il est fermé, vers l'avant, par un disque percé d'une ouverture circulaire, par laquelle passe la lumière venant d'une source, après traversée d'une lentille de quartz. Un filtre Corex A bleu pourpre, interposé sur le trajet des rayons lumineux, transmet la partie ultra-violette du spectre jusque vers $2500\text{ \AA}$. Il supprime presque toute la partie visible et absorbe complètement les raies D émises par la source.

J'ai mesuré son coefficient de transparence dans la région $3303\text{ \AA}$ avec un monochromateur et une cellule photoélectrique. Il laisse passer 80 o/o environ de l'énergie incidente pour la longueur d'onde considérée.

Le cylindre est également pourvu latéralement d'une petite ouverture. Le spectrographe Féry, placé comme l'indique la figure à 90° de la direction de la lumière incidente, analyse la fluorescence. La source de lumière est une ampoule néon-sodium placée dans un champ de haute fréquence.

Le spectre de fluorescence de la vapeur de sodium pure est enregistré sur une plaque panchromatique ; la même plaque servait aussi pour observer la fluorescence en présence d'hydrogène, afin de rendre comparables, au microphotomètre, les intensités relatives des raies correspondant à un même temps de pose.

L'hydrogène pur était introduit au moyen d'un osmo-régulateur de palladium.

§ 4. Résultats. — Dans une première série d'expériences, la pression du gaz admis dans le récipient était de $5/100$ de millimètre, dans une autre série elle était de $5/10$ de millimètre de mercure. C'est seulement dans ce dernier cas que j'ai pu mettre, avec certitude, un effet en évidence. Les difficultés proviennent de la source de lumière. Pour obtenir une impression photographique suffisante, la durée d'une expérience ne doit pas être inférieure à 5 heures. Pendant ce temps, des fluctuations de régime, qui affectent la brillance de la source, sont inévitables. Les ampoules ordinaires brunissent trop dans un intervalle de temps aussi long pour pouvoir être utilisées ; je me suis servi d'un tube de quartz tapissé intérieurement de chlorure de sodium ; il faut avoir soin pendant le fonctionnement de réchauffer la fenêtre de sortie par un courant d'air chaud pour éviter une condensation de la vapeur de sodium.

J'ai suivi les fluctuations d'intensité de la raie 3303 avec une cellule

photoélectrique, reliée à un électromètre de Lindeman et un monochromateur de Hilger pendant 1 heure. Elles ne dépassent pas 10 o/o. ■

La moyenne du rapport des densités optiques des raies de fluorescence en l'absence et en présence d'hydrogène à la pression de 5/10 de millimètre a donné pour la radiation 3303 Å : 1,07 et pour les raies D : 1,1.

Ces déterminations sont peu précises; on peut tout de même en tirer des renseignements qualitatifs. L'hydrogène diminue l'intensité de la raie 3303 Å réémise après absorption; l'extinction ne prend une valeur notable que lorsque la pression du gaz dépasse quelques dixièmes de millimètre. D'autre part, l'hydrogène ne semble pas augmenter la probabilité de passage de l'état 3^2P à l'état fondamental par les niveaux intermédiaires et qui se traduit finalement par l'émission du doublet D, dont l'intensité paraît diminuer parallèlement à celle de la raie 3303 Å.

L'extinction n'est pas aussi marquée que pour le cadmium dont le niveau de résonance est beaucoup plus voisin d'un niveau de vibration de la molécule d'hydrogène que le niveau 3^2P du sodium.

BIBLIOGRAPHIE

1. MANNKOPF. — *Z. f. P.*, **36** (1926), 315.
2. VON HAMOS. — *Z. f. P.*, **74** (1932), 379.
3. TERENIN et PRILESHAJEWA. — *Z. f. Ph. Chem.*, **72** (1931), 1313.
4. BENDER. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 1335.
5. HOFFMANN. — *Z. f. P.*, **60** (1930), 457.
6. DIEKE et HOPFIELD. — *Z. f. P.*, **40** (1926), 299.
7. MOHLER. — *J. of Res. Bur. St.*, **5** (1930), 57.
8. STRUTT. — *Pr. Roy. Soc.*, A, **91** (1915), 511; A, **96** (1920), 272.
9. CARIO et FRANCK. — *Z. f. P.*, **17** (1923), 202.
10. TERENIN. — *Z. f. P.*, **37** (1926), 98.
11. WEISS. — *A. der Ph.*, **1** (1929), 565.
12. CHRISTENSEN et ROLLEFSON. — *Phys. Rev.*, **34** (1929), 1157.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA CONTRIBUTION DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE

CHAPITRE PREMIER

Aspect théorique du problème.

Le problème des interactions moléculaires a été examiné au point de vue théorique par Kalmann et London (1) à l'aide de la mécanique ondulatoire qui seule peut donner des renseignements précis dès qu'il s'agit de phénomènes à l'échelle atomique.

Dans ce travail, Kalmann et London négligent l'énergie cinétique des molécules, aussi leurs conclusions ne peuvent prétendre à une prévision fine des faits.

Morse et Stueckelberg (2), dans un mémoire fondamental, ont étudié les chocs inélastiques entre particules animées de faibles vitesses, en tenant compte de leur énergie de translation. Cette étude peut être présentée ainsi.

Les deux espèces de particules sont respectivement, avant le choc, dans un certain état quantique stationnaire d'énergie totale W_0 . La rencontre peut être suivie d'un remaniement des énergies internes des deux particules. La différence entre les énergies initiales et finales, qui constituera le bilan de choc, pourra être positive ou négative ; positive elle indiquera un gain d'énergie cinétique du système, négative une diminution de l'énergie de translation.

Il est intéressant de connaître la probabilité de passage d'un état du système à l'autre, en fonction de cette différence d'énergie qui mesure « l'acuité » de la résonance entre les deux systèmes de particules.

Pour écrire l'équation de Schrödinger décrivant le système, il faudra faire intervenir l'énergie cinétique relative des noyaux des particules et leur énergie potentielle, ainsi que les mêmes énergies pour les électrons.

Soient M_1 et M_2 les masses des deux noyaux considérés. On peut rapporter leur position au centre de gravité du système qui peut, avec une grande approximation, être confondu avec le centre de gravité de la molécule. Les autres coordonnées étant la distance internucléaire r et les angles θ et φ , définissant l'orientation de l'axe des deux noyaux par rapport à un système d'axes fixes dans l'espace. Les coordonnées des électrons seront aux prises par rapport aux noyaux,

soient $\rho_i, \theta_i, \varphi_i$ pour les électrons du premier noyau et $\rho_k, \theta_k, \varphi_k$ pour ceux du second.

Dans ces conditions, Born et Oppenheimer (3) ont montré que l'équation de Schrödinger relative au système pouvait se mettre sous la forme :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 M} \Delta r - \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_i} \Delta \rho_i + V_I(\rho_i) - \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum \frac{1}{m_k} \Delta \rho_k + V_{II}(\rho_k) + V(\rho, r) \right] \psi + \frac{\hbar \partial \psi}{2\pi i \partial t} = 0.$$

Dans laquelle M représente la masse réduite du système : $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$, m_i la masse réduite de la partie i du système, V_I et V_{II} sont respectivement les énergies potentielles de l'ensemble des particules d'un système quand on fait abstraction de l'autre. $V(\rho, r)$ renseigne sur l'action mutuelle des deux systèmes ; r y figure comme paramètre. Cette interaction des noyaux et de leurs électrons respectifs doit disparaître lorsque r croît indéfiniment, r est une abréviation pour désigner les coordonnées r, θ, φ ; ρ_i de même symbolise la totalité des coordonnées des électrons et du noyau d'atome d'un système seul.

Pour suivre l'effet de l'interaction des atomes, on peut utiliser la méthode de variation des constantes de Dirac et écrire, en désignant par W_σ la somme des énergies d'excitation des deux systèmes, et par E leur énergie thermique relative :

$$\psi = \sum_{\sigma, E} a_{\sigma E}(t) \psi_{\sigma E}(\rho, r) e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} W_{\sigma+E} t}$$

a étant un coefficient qui dépend du temps, les $\psi_{\sigma, E}$ représentant l'ensemble des fonctions propres correspondant aux énergies $\sigma + E$ du problème non perturbé ; c'est-à-dire aux atomes répartis entre les divers états stationnaires. Elles forment un système orthogonal complet.

Si l'on suppose que les fonctions $\psi_{\sigma E}$ sont séparables on pourra écrire :

$$\psi_{\sigma, E}(\rho, r) = \Phi_\sigma(\rho) f_{\sigma E}(r),$$

les fonctions Φ et f étant supposées normalisées et orthogonales.

Portons ψ dans l'équation d'onde, multiplions par la quantité $\Phi_{\sigma'}^* \cdot f_{\sigma' E'}^*$ et intégrons dans le domaine des ρ et des r , il vient :

$$\begin{aligned} \sum_{E'} a_{\sigma' E'} \left(\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 M} \Delta r + \int \Phi_{\sigma'}^*(\rho) V(\rho, r) \Phi_{\sigma'(\rho)} d\rho - E' \right) f_{\sigma' E'} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} W_{\sigma'+E'} t} \\ + \sum_{\sigma E} a_{\sigma E} \int \Phi_{\sigma'}^*(\rho) V(\rho, r) \Phi_{\sigma(\rho)} d\rho \cdot f_{\sigma E} e^{2\pi i W_\sigma + E t} \\ = \frac{-\hbar}{2\pi i} \sum E'' \frac{da_{\sigma' E'}}{dt} f_{\sigma' E''} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} W_{\sigma'+E''} t} \end{aligned}$$

Si l'on suppose que les interactions entre les différents possibles du système, autres que l'état initial et l'état considéré, sont très petites, on pourra alors admettre que les termes non diagonaux de la matrice $\int \Phi_{\sigma'} V \Phi_{\sigma} d\rho$ sont négligeables ; ce qui revient à dire que seules sont importantes les interactions dans lesquelles intervient l'onde incidente.

Plaçons-nous dans l'état stationnaire ; posons $\int \Phi_{\sigma'}^* V \Phi_{\sigma} d\rho = V_{\sigma'\sigma}$ et pour distinguer l'état initial de l'état final désignons-les au moyen des indices 0 et n .

La probabilité de transition du premier état au second est alors donnée par la fonction f qui est solution du système d'équations simultanées :

$$\left(\Delta^2 + k_0^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{00} \right) f_0 = \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{0n} f_n$$

$$\left(\Delta^2 + k_n^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{nn} \right) f_n = \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{0n} f_0.$$

Pour condenser l'écriture k représente dans ces équations $k = \frac{2\pi M V}{h}$. Si le terme V_{0n} est assez petit, on pourra résoudre le système d'équations par approximations successives. Les différentes étapes étant :

$$\left(\Delta^2 + k_0^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{00} \right) f'_0 = 0 \quad (1)$$

$$\left(\Delta^2 + k_n^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{nn} \right) f'_n = \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{0n} f'_0 \quad (2)$$

$$\left(\Delta^2 + k_0^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{00} \right) f''_0 = \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{0n} f'_n \quad (3)$$

$$\left(\Delta^2 + k_n^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{nn} \right) f''_n = \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{0n} f''_0 \dots \quad (4)$$

Toute solution de l'équation (1) doit représenter à grande distance une onde incidente et une onde réfléchie, par conséquent avoir la forme asymptotique suivante :

$$e^{ik_0 z} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ik_0 r}.$$

Pour obtenir cette solution, on développe f'_0 , à la manière ordinaire pour ce type d'équation, suivant les polynômes de Legendre :

$$f'_0 = \sum_{l=0}^{l=\infty} a_l P_l \cos(\theta) \chi_l(r).$$

Dans cette expression les a_l sont des constantes arbitraires et les fonctions χ_l sont solutions de l'équation différentielle :

$$\frac{d^2 \chi_l}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi_l}{dr} + \left[k_0^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{00}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l = 0,$$

l étant un nombre entier. Parmi les solutions, on doit choisir celles qui sont finies partout pour que les conditions aux limites soient satisfaites.

En faisant la transformation $S = \frac{Z}{r}$ on est conduit à l'équation :

$$\frac{d^2 S}{dr^2} + \left[k_0^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{00}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] S = 0$$

et en opérant le changement de variables $\rho = kr$ à :

$$\frac{d^2 S}{d\rho^2} + S \left[1 - \frac{8\pi^2 M}{k_0^2 h^2} V_{00} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] = 0.$$

Dans ces conditions le développement de f'_0 devient :

$$f'_0 = \sum_{l=0}^{l=\infty} a_l P_l(\cos \theta) \frac{S_l k_0 r}{k_0 r}$$

il suffit d'intégrer l'équation en S pour les grandes valeurs de r pour trouver la forme asymptotique de S :

$$S l_{\rho \infty} = \frac{1}{k} \sin \left(kr - \frac{1}{2} \pi l + \delta_l \right).$$

δ_l dépend de la forme de la fonction V_{00} . Pour déterminer la constante a_l on considérera la valeur asymptotique de :

$$f'_{0r\infty} \rightarrow e^{ik_0 z} + \frac{e^{ik_0 r}}{r}.$$

En effectuant la différence $f'_0 - e^{ik_0 z}$ on doit retrouver l'onde réfléchie.

On connaît par ailleurs le développement en série de l'onde plane :

$$e^{ik_0 z} = e^{ik_0 r \cos \theta} = \frac{1}{r} \sum (2l+1) i^l P_l(\cos \theta) \chi_l^0(r)$$

$\chi_l^0(r)$ étant solution de la série d'équations différentielles :

$$\frac{d^2 \chi_l^0}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \chi_l^0 = 0$$

avec la forme asymptotique :

$$\chi_l^0(r) \rightarrow \frac{1}{k} \sin \left(kr - \frac{1}{2} l \pi \right)$$

alors :

$$f'_0(r) - e^{ikr \cos \theta} = \frac{1}{r} \sum P_l(\cos \theta) [a_l S_l(r) - (2l+1) i^l \chi_l^0].$$

Passons à la limite en remplaçant $S_l(r)$ et $\chi_l^0(r)$ par leur valeur asymptotique, on obtient :

$$\frac{e^{i(kr - \frac{1}{2} \pi l)}}{2ki} [a_l e^{i\delta_l} - (2l+1) i^l] - \frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2} \pi l)}}{2ik} [a_l e^{i\delta_l} - (2l+1) i^l].$$

Cette onde réfléchie doit être divergente, par suite le coefficient de :

$$\frac{e^{-i(kr - \frac{1}{2}\pi l)}}{2ik} \text{ est nul et } a_l = (2l + 1)i e^{i\delta_l}.$$

L'expression de f'_0 ainsi obtenue portée dans la deuxième équation va permettre de déterminer f'_n .

La solution générale de l'équation finalement considérée, satisfaisant aux conditions aux limites, peut s'écrire sous la forme d'un développement en série analogue à celui qui représente f'_0 .

Pour trouver cette solution, on est amené à résoudre d'abord l'équation homogène :

$$[\Delta^2 + k_n^2 - \frac{8\pi^2 M}{h^2} V_{nn}(r)]G = 0.$$

Soit $G_n(r, \theta)$ la solution de cette équation qui pour les grandes valeurs de r devient :

$$G_n(r, \theta) = e^{ik_n r} + \frac{1}{r} e^{ik_n r} f(\theta).$$

On sait que la valeur asymptotique de la solution cherchée est :

$$f'_n(r) \sim - \frac{e^{ik_n r}}{r} \frac{2\pi M}{h^2} \int V_0 e(r') f'_0(r', \theta') G_n[r'(\pi - \omega)] d\tau,$$

les limites de l'intégration étant celles du domaine dans lequel $V_{0n}(r') \neq 0$, ω est l'angle que font entre elles les directions r et r' , il est tel que :

$$\cos \omega = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi').$$

Si, à grandes distances de l'origine, le faisceau incident est tel qu'un atome traverse l'unité de surface par unité de temps, le nombre des atomes qui ont excité l'état n à la suite d'un choc est dans l'élément de volume $r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$ proportionnel à :

$$\begin{aligned} & \frac{e^{ik_n r} e^{ik_n r}}{r^2} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \frac{4\pi^2 M^2}{h^4} \left[\int V_{0n}(r') f'_0(r'\theta') G_n(r'\pi - \omega) d\tau' \right]^2 \\ & = \frac{4\pi^2 M^2}{h^4} \sin \theta dr d\theta d\varphi \left[\int V_{0n}(r') f'_0(r'\theta') G_n(r', \pi - \omega) d\tau' \right]^2 \end{aligned}$$

or $\sin \theta d\theta d\varphi$ est l'angle solide $d\Omega$ sous lequel on voit de l'origine l'élément de surface, par suite l'expression précédente devient :

$$\frac{4\pi^2 M^2}{h^4} dr d\Omega \left[\int V_{0n}(r') f'_0(r'\theta') G_n(r', \pi - \omega) d\tau' \right]^2$$

donc le nombre d'atomes qui traversent dans l'unité de temps l'élément de surface, qui définit $d\Omega$ est proportionnel à :

$$k_n - \frac{4\pi^2 M^2}{h^4} d\Omega \left[\int V_{0n} f'_0 G_n d\tau' \right]^2,$$

alors que le nombre d'atomes incidents qui traversent l'unité de surface normale au faisceau est proportionnel à k_0 .

La section efficace correspondant à l'angle solide $d\Omega$ est donc :

$$\frac{k_n}{k_0} \frac{4\pi^2 M^2}{h^4} d\Omega \left[\int V_{0n} f'_0 G_n d\tau' \right]^2$$

et la section efficace totale pour la transition qui conduit de l'état o à l'état n :

$$Q_n = \frac{k_n}{k_0} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{4\pi^2 M^2}{h^4} \left[\int V_{0n} f'_0 G_n d\tau' \right]^2 \sin \theta d\theta d\varphi.$$

En utilisant les développements en série de f'_0 et de G_n on voit que Q_n est proportionnel à :

$$\frac{M^2}{k_0^3 k_n} \sum (2l+1) \left| \int V_{0n} S_l(k_0 r) S_l(k_n r) dr \right|^2.$$

Cette expression permet de retrouver le résultat énoncé par Klein et Rosseland et déduit par eux de raisonnements purement thermodynamiques.

Considérons en effet, d'abord, deux atomes éloignés l'un de l'autre et définis initialement par leur état quantique et leur vitesse relative proportionnelle à k . La probabilité, pour qu'après une collision on les retrouve dans un autre état quantique n et s'éloignant l'un de l'autre avec une vitesse relative correspondant à k_n , est proportionnelle à la section efficace du choc q_{0n} .

De même, si l'on prend maintenant les atomes dans l'état final précédent, la probabilité pour qu'un choc les ramène dans l'état primitivement considéré est proportionnelle à q_{n0} , or la relation précédente peut s'écrire :

$$\begin{aligned} k_0^2 q_{0n} &= k_n^2 q_{n0} \\ q_{n0} &= \frac{k_0^2}{k_n^2} q_{0n}. \end{aligned}$$

Cette égalité montre que si une transition de l'état o à l'état n est possible, il y aura une grande probabilité pour que le processus exactement inverse puisse s'accomplir.

Le calcul de la section efficace de choc correspond à la transition o, n , peut être poursuivi à la condition de faire des hypothèses sur la forme des fonctions V_{00}, V_{nn}, V_{0n} .

Morse et Stueckelberg ont adopté les valeurs suivantes :

$$V_{00} = \frac{\alpha_0}{r^2} \quad V_{nn} = \frac{\alpha_n}{r^2},$$

α_0 et α_n étant des constantes telles que la distance minima d'approche des deux atomes soit la somme de leur rayon défini en théorie cinétique. La résolution des équations en f'_0 et G_n est alors possible, les deux fonctions pouvant être développées en série de fonctions de Bessel. Pour $V_{0n}(r)$, on peut prendre avec suffisamment de précision les valeurs asymptotiques suivantes :

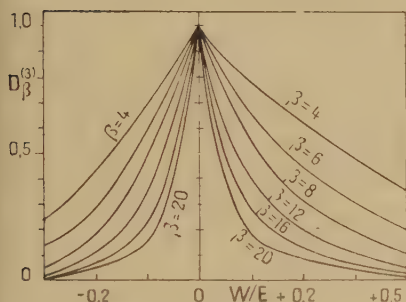
$V_{0n} = \frac{\alpha_3}{r^3}$ lorsque les transitions sont optiquement permises pour les deux atomes.

$V_{0n} = \frac{\alpha_3}{r^3}$ lorsque les transitions s'effectuent entre dipôle et quadripôle.

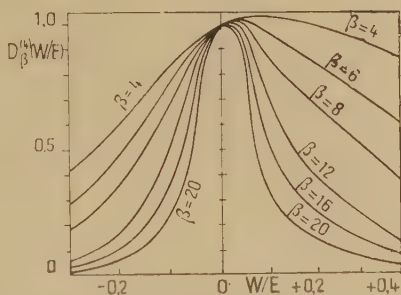
$V_{0n} = \frac{\alpha_4}{r^4}$ si elles se produisent entre quadripôles.

$V_{0n} = \frac{\alpha_5}{- \lambda r}$ dans le cas d'échange d'électrons.

Morse et Stueckelberg ont donné les courbes qui traduisent les



Section efficace.
Transition optiquement permise.



Section efficace.
Transition dipôle-quadripôle.

Fig. 8.

calculs relatifs à chacun des cas précédents (fig. 8). Les sections efficaces de choc pour les transitions dipôle-dipôle et dipôle-quadripôle sont proportionnelles respectivement aux fonctions $D^{(3)}\left(\frac{W}{E}\right)$ et $E \cdot D^{(4)}\left(\frac{W}{E}\right)$ dans lesquelles W représente la différence d'énergie d'activation entre l'état initial et l'état final. Les sections efficaces dépendent évidemment des particules en présence qui sont caractérisées par la

somme d_0 des rayons atomiques et par la masse réduite M du système. A chaque valeur de la grandeur paramétrique :

$$\beta = 2,2 \frac{d_0}{a_0} \sqrt{\frac{M}{M_H}} \quad (a_0, M_H \text{ rayon et masse de l'atome d'hydrogène})$$

correspond une courbe D.

On voit, d'après ces faisceaux de courbes, que la résonance est très aiguë lorsque le transfert s'effectue entre atomes lourds et donne lieu à des transitions optiquement permises.

La méthode de Morse et Stueckelberg suppose que le transfert se produit à sens unique. On ne doit pas négliger pourtant la possibilité du processus inverse qui ramènerait, avant la séparation des particules, le système dans l'état initial; ceci conduit à prévoir une diminution de la section efficace.

London (4) et Stueckelberg (5) ont modifié la méthode d'approximation pour tenir compte de cette éventualité. Ces théories donnent des résultats qui ne sont pas essentiellement différents des résultats précédents. La section efficace de choc passe encore par un maximum au voisinage de la « résonance » et elle est très grande par rapport à celle de la théorie cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

1. KALLMAN et LONDON. — *Z. f. P. Chem.*, **2** (1929), 207.
2. MORSE et STUECKELBERG. — *Ann. der Phys.*, **9** (1931), 579.
3. BORN et OPPENHEIMER. — *Ann. der. Phys.*, **84** (1927), 457.
4. LONDON. — *Z. f. P.*, **74** (1932), 143.
5. STUECKELBERG. — *Hel. Phys. Acta*, **5** (1932), 370.

CHAPITRE II

Calcul de la vie moyenne de l'atome de sodium dans l'état 3^2P .

Pour déterminer l'ordre de grandeur des concentrations atomiques convenables, pour qu'on puisse observer avec le maximum de chances le transfert d'énergie par collision de seconde espèce, il faut connaître la durée moyenne de l'état d'activation d'une des particules de choc; elle doit être supérieure ou au moins égale au temps moyen qui sépare deux rencontres.

On sait que la vie moyenne d'un état stationnaire atomique est définie comme étant inversement proportionnelle à la somme des probabilités par seconde de toutes les transitions possibles vers les

états de moindre énergie. Chacune de ces transitions est décelée en général par l'émission d'une radiation caractéristique. Si donc $An_1, An_2, \dots, An_l$ désignent les coefficients de probabilité de retour de l'état n vers les divers états $1, 2, \dots, l$ la vie moyenne du niveau n considéré sera :

$$\tau_n = \frac{1}{\sum An_l}.$$

Différentes méthodes expérimentales, indépendantes dans le principe, permettent de déterminer les durées de vie avec une bonne précision. Elles ne sont pas toutes utilisables à l'étude des niveaux dont les transitions s'accompagnent de radiations de faible intensité. Pour cette raison, les premiers doublets des séries principales des métaux alcalins ont seuls fait l'objet de nombreux travaux.

Ladenburg et Thiele (1) ont trouvé pour le premier niveau de résonance du sodium $\tau = 1,48 \cdot 10^{-8}$ seconde, Minkowski (2) $\tau = 1,6 \cdot 10^{-8}$, Hupfield (3) $\tau = 1,5 \cdot 10^{-8}$ seconde.

Les termes suivants de cette série n'ont pas fait l'objet de recherches. On peut toutefois calculer la vie moyenne du deuxième doublet (niveau 3^2P) en utilisant quelques résultats expérimentaux.

Les premières observations que j'ai déjà rapportées (4) de Strutt, de Cario et Franck, puis les études plus précises entreprises par Weiss et ensuite par Christensen et Rollefson ont montré que l'atome de sodium dans l'état 3^2P a trois possibilités pour retourner à l'état fondamental :

1° Soit directement avec émission du doublet $3\ 303\text{ Å}$.

2° Soit en trois étapes en passant par les niveaux intermédiaires $2^2S, 2^2P$ en émettant les doublets infra-rouges $22\ 057\text{--}22\ 084\text{ Å}, 11\ 404\text{--}11\ 382\text{ Å}$ et les raies $D\ 5\ 890\text{--}5\ 896\text{ Å}$.

3° Soit en prenant les états des niveaux $3^2D, 2^2P$ il y aura là encore émission finale des raies D .

Désignons par : A_1, A_2, A_3 les coefficients de probabilité attachés aux transitions précédentes. La durée de vie de l'état 3_2P sera

$$\tau = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3}.$$

Christensen et Rollefson ont déterminé par des mesures de photométrie photographique effectuées sur les raies de fluorescence émises par la vapeur de sodium irradiée par la raie de résonance $3\ 303\text{ Å}$ le rapport $\frac{A_2 + A_3}{A_1}$, ils ont trouvé 1,7. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par Prokofjew (6) par des considérations de mécanique ondulatoire. La valeur théorique est 2,1. Adoptant la valeur expérimentale, on trouve ainsi :

$$\tau = \frac{1}{2,7\ A_1}.$$

La détermination de A_1 peut s'effectuer de la manière suivante :

Tolman (5) utilisant le mémoire d'Einstein sur la théorie du rayonnement a relié la probabilité qu'un atome de passer d'un certain niveau de résonance à l'état fondamental, à l'intégrale du coefficient d'absorption k_ν de la radiation qui accompagne cette transition. L'égalité suivante exprime cette relation :

$$\int k_\nu d_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} N \left(1 - \frac{g_1}{g_2} \frac{N'}{N} \right) \cdot A,$$

g_1 et g_2 poids statistiques des deux niveaux considérés, N et N' nombres d'atomes normaux et activés par unité de volume, λ longueur d'onde du rayonnement émis pendant la transition, A coefficient de probabilité de la transition.

Généralement la fraction $\frac{N'}{N}$ est très petite, si bien qu'on peut écrire :

$$\int k_\nu d_\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \cdot N \cdot A.$$

D'autre part, d'après la théorie classique de la dispersion, l'intégrale $\int k_\nu d_\nu$ étendue à la largeur de la raie est égale à $\frac{\pi e^2}{m} N f$, e et m représentent la charge et la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière, f une constante pour une radiation donnée émise par un atome, c'est le quotient du nombre d'électrons de dispersion par le nombre d'atomes par unité de volume, le nombre f comme le montre l'expérience est indépendant de la concentration tant que celle-ci n'est pas trop grande pour que les chocs interatomiques deviennent fréquents.

De ces deux égalités, on déduit la relation : $\frac{f}{A} = \frac{mc}{8\pi^2 e^2} \frac{g_2}{g_1} \lambda^2$ qui a été très utilisée par Ladenburg.

En désignant par A et A_1 les probabilités de retour à l'état fondamental des atomes de sodium dans l'état 2^3P et dans l'état 3^2P correspondant à l'émission des raies 5893 et 3303 Å, on aura :

$$\frac{A_1}{A} = \frac{f_1}{f} \cdot \frac{5893^2}{3303^2}.$$

Filippov et Prokofjew ont déterminé le rapport $\frac{f}{f'}$ par la dispersion anormale de la vapeur au voisinage des raies d'absorption. Ils ont trouvé 69,5 alors que la valeur théorique donnée par Sugiura est 67,5. D'autre part $\frac{1}{A}$ est la vie moyenne du premier niveau de résonance de l'atome de sodium, c'est-à-dire $1,5 \cdot 10^{-8}$ seconde environ.

Le calcul donne en définitive $\frac{1}{\Lambda_1} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ et :

$$\tau_{3^2P} = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ seconde.}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. LADENBURG et THIELE. — *Z. f. P.*, **72** (1931), 697.
2. MINKOWSKI. — *Z. f. P.*, **36** (1929), 839.
3. HUFFIELD. — *Z. f. P.*, **54** (1929), 484.
4. Première partie, Chapitre IV.
5. TOLMAN. — *Phys. Rev.*, **23** (1924), 693.
6. PROKOFJEW. — *Z. f. P.*, **58** (1929), 255.
7. FILIPPOV et PROKOFJEW. — *Z. f. P.*, **56** (1929), 458.
8. SUGIURA. — *Phil. Mag.*, **74** (1827), 495 ; KORFF et BREIT. — *Rev. of Mod. Phys.* (1932).

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux.

§ 1. Libre parcours moyen et transfert d'énergie. — Le calcul du nombre de chocs par unité de temps, qui se produisent entre les particules d'un mélange gazeux, placé dans des conditions déterminées, peut se faire par les méthodes de la théorie cinétique.

On suppose que les molécules sont des sphères rigides et qu'une collision se produit chaque fois que les sphères, qui définissent deux molécules, viennent en contact. Cette représentation n'est évidemment qu'approximative. Elle perd toute signification dans le cas des chocs inélastiques. L'étude expérimentale de la dynamique des chocs entre atomes et électrons, d'après Ramsauer, montre en effet que la section efficace des atomes n'est pas constante, elle dépend essentiellement de la vitesse des électrons. De même les expériences de Terenin et Prileshajewa (1), de Winans (2), sur l'extinction de la radiation de résonance des atomes de sodium dans l'état 2^2P , mis en présence de gaz étrangers, ont prouvé également que la section efficace de choc dépend beaucoup de la vitesse des atomes pour un gaz donné. Les conclusions sont les mêmes lorsque les expériences se rapportent aux atomes de thallium dans l'état 2^2S .

Dans tous les cas, la section efficace est toujours plus grande que celle qu'on peut déduire de la théorie cinétique.

La formule $N_{12} = 2n_1n_2\sigma^2 \sqrt{2\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$ (n_1 et n_2 concentration

des atomes d'espèce 1 et 2, σ somme des rayons atomiques, k constante de Boltzman, T température absolue, m_1 et m_2 masses moléculaires), qui donne le nombre de chocs par unité de temps entre particules d'un mélange binaire, donnera certainement un résultat trop petit, si l'on introduit, à la place de σ , la somme des rayons atomiques des particules, tels qu'ils sont obtenus dans les études cristallographiques à l'aide des rayons X, par exemple.

Ces considérations montrent toutefois qu'en l'absence d'informations précises, relatives aux distances d'interaction, la formule, bien que ne donnant pas un résultat conforme à la réalité, servira de guide pour prédéterminer les conditions expérimentales.

Si l'on porte son attention sur un atome excité d'espèce 1 du mélange, on voit que la fréquence moyenne de rencontres, par unité de temps et par unité de volume, entre un atome quelconque du premier constituant et les atomes du second, est seulement $\frac{N_{12}}{n_1}$. L'intervalle de temps qui sépare deux rencontres successives de cette nature, est, par suite : $T = \frac{n_1}{N_{12}}$.

Il est évident qu'un transfert d'activation ne sera possible, entre une particule excitée de l'espèce 1 et une particule de l'espèce 2, que si la durée de vie de l'état d'activation considéré est égale ou supérieure à T .

§ 2. Collisions entre atomes de sodium dans l'état 3^2P et atomes de cadmium. — Cette première condition permet de fixer une limite inférieure de la température de l'expérience. Une autre considération permet de préciser sa grandeur. La différence des énergies potentielles des deux niveaux de résonance des atomes de sodium et de cadmium en présence est en valeur absolue voisine de 0,05 e.-v. Ce déficit du bilan énergétique du choc $Na_{3^2p}^* + Cd \rightarrow Na + Cd_{3^2p}^*$, doit être fourni par l'énergie de translation ; or aux environs de 200°, l'énergie moyenne d'agitation thermique des molécules est déjà de cet ordre de grandeur.

A 280°, la tension de vapeur du cadmium est voisine de 2/100 de millimètre. Le calcul donne dans ces conditions pour la fréquence moyenne des rencontres entre un atome de sodium et les atomes de cadmium $\frac{N_{12}}{n_1} = 71\ 200$ et par suite $T = 1,4 \cdot 10^{-5}$. En comparant cette valeur à la vie moyenne du niveau utilisé de l'atome de sodium : $1,2 \cdot 10^{-7}$ on voit que cette durée est environ 100 fois plus petite que la précédente.

J'ai réalisé l'expérience dans les conditions suivantes : pression de vapeur de sodium 3/1 000 de millimètre ; pression de vapeur du cadmium 2/100 de millimètre.

§ 3. Dispositif expérimental. — Le récipient de quartz comporte deux tubes latéraux contenant l'un le sodium, l'autre le cadmium. Les deux métaux ont été introduits par distillation, suivant la technique habituelle et le vide vérifié, après fermeture, comme je l'ai déjà indiqué. Dans certaines expériences, j'ai utilisé un récipient relié en permanence à l'installation à vide. Il pouvait être fermé, à volonté, par une aiguille de quartz dont la pointe rodée venait s'engager dans un logement également rodé. Elle portait, à l'autre extrémité, un petit tube fermé contenant un cylindre de fer qui permettait de la déplacer par attraction magnétique. Il était donc possible de faire le vide à tout instant.

L'appareil était placé dans un four électrique, de façon à ce que la fenêtre plane soit au voisinage du centre, dans la partie la plus chaude. La longueur des tubes latéraux avait été réglée, d'après une expérience préliminaire, pour que leur extrémité, la plus froide, soit à la température convenable pour obtenir les températures fixées.

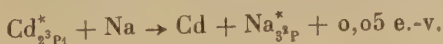
Sur le trajet des radiations incidentes était placé un filtre Corex A bleu pourpre, dont la bande de transparence s'étend de 2500 à 4800 Å. De cette façon toute absorption par échelons qui amènerait les atomes de sodium à un niveau d'énergie supérieure à 3,73 e.-v., est donc exclue. D'autre part, même s'il y avait formation de molécules Cd^2 dans les conditions ainsi fixées, l'absence de raies comprises dans le domaine 2600-3261 Å de la bande d'absorption de ces molécules, interdit la production de la radiation 3261 Å, par le mécanisme de la fluorescence par dissociation de l'édifice moléculaire.

La pression de la vapeur de cadmium était trop grande pour faire l'observation à 90° de la lumière incidente. A cette pression, une absorption notable de la raie de résonance 3261 Å que l'on veut observer est d'autant plus à craindre que la vitesse de l'atome émetteur est faible. C'est le cas puisque le transfert d'énergie se fait avec la participation de l'énergie de translation. L'image du point de concentration de la lumière incidente est faite sur la fente du spectrographe. Il convient d'orienter ce dernier pour éviter de recevoir la lumière régulièrement réfléchie.

J'ai été amené à utiliser plusieurs récipients de quartz au cours d'une expérience de façon à ce que les parois restent suffisamment transparentes pour l'ultra-violet.

Les premières expériences faites avec les lampes O. S. A. donnaient un résultat positif avec des poses d'au moins 9 heures. Avec les lampes excitées en haute fréquence, les poses étaient de 5 heures.

§ 4. Transfert d'activation entre atomes de cadmium dans l'état 2^3P_1 et atomes de sodium. — J'ai également cherché à mettre en évidence le processus inverse du précédent et qu'on peut écrire :



Le dispositif est en tout point analogue au précédent. La source était une lampe de quartz O. S. A. Les pressions étaient un peu différentes 4,5/1 000 de millimètre pour le sodium, 1/100 pour le cadmium. Le filtre était encore interposé pour éliminer la radiation 2 288 Å et affaiblir les raies du triplet aigu du cadmium. La durée de vie de cet atome est, d'après les déterminations de Soleillet (1), $2 \cdot 10^{-6}$ seconde et d'après celles de Ellett et Larrick (2), $2,3 \cdot 10^{-6}$ seconde. Le temps moyen qui sépare deux chocs successifs entre un atome de cadmium activé et les atomes de sodium normaux est alors environ 25 fois plus grand que la vie du niveau 2^3P_1 du cadmium.

Sur les plaques on voit la raie 3 303 Å à côté des radiations de la source, non absorbées par le filtre. Le spectre de la lumière émise par la lampe à cadmium ne contient aucune des raies du zinc, donc en particulier la raie intense 3 303 Å, qui coïncide presque avec l'une des raies du doublet 3 303 Å du sodium, est absente.

§ 5. **Autres expériences.** — Cette lampe m'aurait permis d'étudier la réaction : $Cd_{2^3P_1}^* + Zn \rightarrow Cd + Zn_{2^3P_1}^* - 0,22 \text{ e.v.}$ La distance qui sépare les niveaux de résonance des deux atomes est plus importante que celle relative à l'expérience précédente, comptée dans l'échelle des énergies elle atteint 0,22 e.v. Malheureusement, je ne disposais pas d'un appareil suffisamment dispersif pour mettre en évidence la raie 3 075 Å du zinc, voisine de la raie 3 081 et de la raie d'intercombinaison 3 082 du cadmium.

Dans le même ordre d'idées j'ai fait quelques essais pour m'assurer de la possibilité de la réaction : $Cd_{3P_1}^* + Hg \rightarrow Cd + Hg_{2^3P_1}^* - 1,08 \text{ e.v.}$

La partie principale de l'appareil était maintenue à 700°, la pression de vapeur du mercure étant 6/1 000 de millimètre celle du cadmium, dans un groupe d'expériences, était de 6/1 000 de millimètre, dans une autre série de 2/100. Toutes ces tentatives ont donné un résultat négatif.

BIBLIOGRAPHIE

1. SOLEILLET. — *C. R.*, **185** (1927), 198; **187** (1928), 212.
2. LARRICK et ELLET. — *Phys. Rev.*, **39** (1932), 294.

RÉSUMÉ

Les recherches que je viens d'exposer ont pour point de départ l'étude de la dynamique des chocs atomiques dans lesquels il y a transfert d'énergie interne et qui aboutissent finalement à un changement de configuration des particules considérées.

Klein et Rosseland, en examinant du point de vue de l'équilibre statistique l'interaction des électrons et des atomes, ont été conduit à énoncer le principe de microréversibilité, d'après lequel, dans l'équilibre thermique, à tout processus d'activation correspond un processus exactement inverse.

Les expériences de Franck et Cario sur la fluorescence sensibilisée des vapeurs métalliques ont montré qu'un atome activé, d'espèce 1, pouvait transmettre une partie de son énergie potentielle, sans émettre de radiation, à un atome voisin d'espèce 2. Après le choc, l'énergie cinétique relative des deux atomes est plus grande qu'avant la rencontre; l'accroissement observé correspond à la fraction de l'énergie d'excitation qui n'a pas été utilisée dans le transfert.

Le principe de microréversibilité permet de supposer que le rapprochement des mêmes atomes, pris respectivement dans l'état quantique qu'ils ont à la fin du choc précédent et dans des conditions de vitesse et d'orientation identiques, les ramènerait dans l'état initial. Le transfert d'activation qui en résulterait se ferait d'un niveau inférieur à un niveau supérieur grâce à la coopération de l'énergie cinétique.

En principe, pour vérifier cette hypothèse, les atomes d'espèce 2 sont activés par absorption optique; les niveaux d'énergie atteints par les atomes d'espèce 1, à la suite des transferts, sont décelés par enregistrement spectrographique.

Il m'est apparu que pour démontrer de façon nette la participation de l'énergie cinétique dans ces chocs, il fallait, tout d'abord, dégager les différents phénomènes qui se produisent au sein de vapeurs métalliques soumises à l'influence d'une source de lumière et qui provoquent l'émission de raies spectrales différentes des radiations incidentes. Dans de nombreux travaux, ces phénomènes accessoires ont faussé complètement l'interprétation des résultats, c'est-à-dire leur intérêt.

L'examen de ces phénomènes a été fait sur différents cas particuliers afin de discuter les résultats de travaux antérieurs sur la fluorescence sensibilisée.

Ce sont :

1° *Le phénomène d'absorption multiple.* — Un atome, dans l'état normal, peut être amené sur un niveau d'activation par absorption d'une des radiations de la série principale. Pendant la vie très courte de la particule dans cet état, il peut se produire une nouvelle absorption d'une des raies des séries secondaires qui conduit l'atome à un niveau d'énergie encore plus élevé.

Au sujet de ce phénomène, découvert par Füchtbauer, j'ai montré, par l'observation directe de la raie de résonance $\lambda 849$ Å du mercure que le niveau correspondant, de grande énergie, est ainsi atteint de plusieurs façons après deux absorptions successives seulement. Cet

état d'excitation du mercure étant transmissible d'atome à atome, les chances pour que son énergie joue un rôle dans les phénomènes de transfert sont ainsi multipliées.

2° *Les phénomènes de fluorescence moléculaire.* — Lorsque les concentrations deviennent notables, il apparaît, au sein d'une vapeur monoatomique, des molécules instables dont la chaleur de formation est très faible. Elles peuvent être dissociées par absorption de l'une quelconque des longueurs d'onde appartenant à un domaine plus ou moins étendu. L'un des atomes constitutifs de la molécule se trouve, après la dissociation, dans un état quantique caractéristique à partir duquel il retourne à l'état normal en émettant certaines radiations de son spectre.

J'ai pu observer en particulier que la vapeur de cadmium illuminée par les radiations de l'arc à mercure émet, à pression relativement élevée, les raies du triplet aigu. Il en est de même encore, lorsque le mélange vapeur de cadmium-vapeur de mercure est soumis aux radiations du spectre d'étincelles de l'aluminium.

La probabilité des transferts d'énergie est petite, aussi convient-il d'en faciliter l'observation en utilisant des sources de grande brillance et d'éliminer toutes les causes susceptibles de diminuer le nombre de chocs de seconde espèce.

Pour ces raisons, j'ai été amené à étudier une lampe à sodium qui émette avec intensité la raie de résonance 3303 Å. J'ai résolu en définitive ce problème, en employant la décharge sans électrode, dans un gaz rare en présence du métal. L'excitation de la vapeur est produite par un champ électromagnétique variable à haute fréquence, la longueur des ondes courtes entretenues correspondantes est voisine de 12 m. Cette source facile à construire est assez stable.

D'autre part, dans le même ordre d'idées je me suis occupé de l'influence des gaz sur l'extinction de cette radiation de résonance. On sait en effet que certains gaz ont une action très marquée sur l'intensité de la radiation de résonance réémise par une vapeur, préalablement activée. On attribue la diminution d'intensité observée aux transferts d'énergie des atomes excités aux molécules du gaz, dont l'énergie de vibration est ainsi accrue. Cet effet contribue à diminuer la concentration des atomes activés ; il peut donc empêcher l'observation de phénomènes dans lesquels ils doivent intervenir.

Comme il est difficile d'obtenir du sodium exempt d'hydrogène, j'ai étudié l'efficacité de ce gaz pour étouffer la radiation de résonance 3303 Å. Ce n'est qu'à pression relativement élevée que l'hydrogène agit de façon sensible.

On pouvait penser aussi que la probabilité de retour direct de l'atome de sodium de cet état d'activation à l'état fondamental, pouvait être affectée par les chocs avec les molécules d'hydrogène au

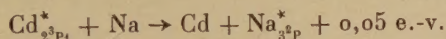
profit d'autres transitions qui sont normalement observées. J'ai constaté que cet effet n'apparaissait pas en présence du gaz à la pression de 5/10 de millimètre.

Dans tous les phénomènes de transfert d'activation, la durée de vie des états stationnaires, qui y prennent part, intervient. La vie moyenne doit être, à un coefficient près qui tient compte de la distance d'interaction, de l'ordre de grandeur de la durée du libre parcours moyen d'un atome dans l'état activé. J'ai été amené, pour prédéterminer les concentrations convenables à l'observation des phénomènes, à calculer en utilisant certains résultats expérimentaux, la vie moyenne du niveau 3^2P du sodium. J'ai trouvé pour cette dernière $1,2 \cdot 10^{-7}$ seconde.

Tous ces renseignements m'ont permis de fixer les conditions expérimentales nécessaires pour mettre en évidence la contribution de l'énergie d'agitation thermique dans les chocs de seconde espèce, entre atomes de cadmium et de sodium.

Le choix de ces atomes m'a été imposé pour les raisons suivantes : il fallait trouver parmi les corps simples deux métaux dont les niveaux de résonance ne soient pas trop distants l'un de l'autre, car cette différence d'énergie interne doit être empruntée à la force vive des atomes qui atteint seulement 0,2 e.-v. vers 1 000°. De plus, il fallait que dans la gamme des températures aisément atteintes, les tensions de vapeur des deux corps soient convenables.

Dans une première série d'expériences, j'ai observé le transfert d'énergie correspondant à la réaction :



Les rencontres entre atomes de cadmium excités, par absorption de la raie 3 261 Å, et atomes de sodium normaux qui se produisent dans des conditions favorables à l'échange, élèvent ces derniers au niveau 3^2P ; ils retournent au niveau de base en émettant la raie 3 303 Å.

Dans une autre série d'expériences, j'ai pu montrer que le processus précédent était réversible. Les expériences étaient conduites de façon à éliminer les phénomènes d'absorption cumulative et d'absorption moléculaire. Les difficultés proviennent du fait que la raie 3 261 Å du cadmium, que l'on doit enregistrer en illuminant le mélange par la radiation 3 303 du sodium, appartient à la série principale et est, par suite, fortement absorbable par le milieu même dans lequel elle est produite.

Ces résultats, qui sont en accord avec les prévisions de la mécanique ondulatoire, augmentent nos connaissances sur la dynamique des chocs.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Mesure en valeur absolue de l'intensité
des rayons γ**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 26 Mai 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

DÉPÔT LÉGAL : 1945, 1^{er} TRIMESTRE, N° D'ORDRE 203, MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS, PARIS.

BARNÉOUD FRÈRES ET C^{ie}, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 245. — 5-1945.

AUTORISATION N° 3.474.

